

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 243

18. November 1939

Heft 1, S. 1—112

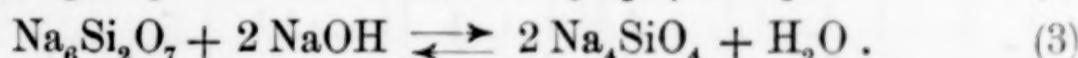
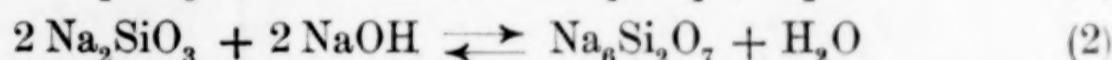
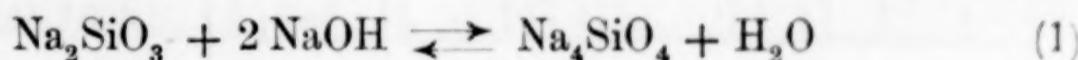
Gleichgewichtsmessungen an Natriumsilikaten

Von E. ZINTL und H. LEVERKUS

Mit 5 Abbildungen im Text

Bei der Fabrikation der in großem Ausmaß als Waschmittel gebrauchten Natriumsilikate (z. B. „Siliron“ der I. G. Farbenindustrie) sind Fragen aufgetaucht, die eine Untersuchung des Verhaltens von kristallisiertem Na_2SiO_3 gegen NaOH bei höheren Temperaturen angezeigt erscheinen ließen.

Aus Natriummetasilikat und Ätznatron können basenreichere Natriumsilikate entstehen. Als solche sind bekannt das erst 1930 von J. D'ANS und J. LÖFFLER¹⁾ aufgefundene Pyrosilikat $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ und das schon in älteren Arbeiten²⁾ festgestellte Orthosilikat Na_4SiO_4 . Die Existenz beider Verbindungen wurde vor kurzem durch E. ZINTL und W. MORAWIETZ³⁾ bei einer Untersuchung über Orthosalze bestätigt. Ausgehend vom Natriummetasilikat kommen demnach folgende Möglichkeiten für eine Umsetzung mit Ätznatron in Frage:



Zur genauen Charakterisierung der Verhältnisse waren also die Wasserdampfdrucke dieser drei Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Dabei ist aber noch folgende Möglichkeit in Betracht zu ziehen, die sich aus dem Vergleich mit den Natriumphosphaten ergibt. NaPO_3 kann nämlich ohne Wasserabspaltung NaOH anlagern zu Na_2HPO_4 , aus dem durch Austritt von Wasser $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, durch Umsetzung mit weiterem Ätznatron Na_3PO_4 und H_2O entsteht. Es mußte also geprüft werden, ob Natriummetasilikat nicht schon ohne Wasserspaltung mit Ätz-

¹⁾ J. D'ANS u. J. LÖFFLER, Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930), 11; Ber. dtsch. chem. Ges. 63 (1930), 1448.

²⁾ Vgl. darüber Gmelins Handb. d. anorg. Chemie, 8. Aufl., Band Natrium.

³⁾ E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 372.

natron sich umsetzt, ob also in dem zur Tensionsmessung verwendeten Gemisch aus Na_2SiO_3 und NaOH das Metasilikat noch als solches vorhanden ist.

**Röntgenographische Prüfung der Frage
nach einer Additionsverbindung aus Na_2SiO_3 und NaOH**

Feinst gepulvertes Na_2SiO_3 wurde mit NaOH im Molverhältnis 1:1 in einem Silberschiffchen einige Tage auf 400° erhitzt (Schmelz-

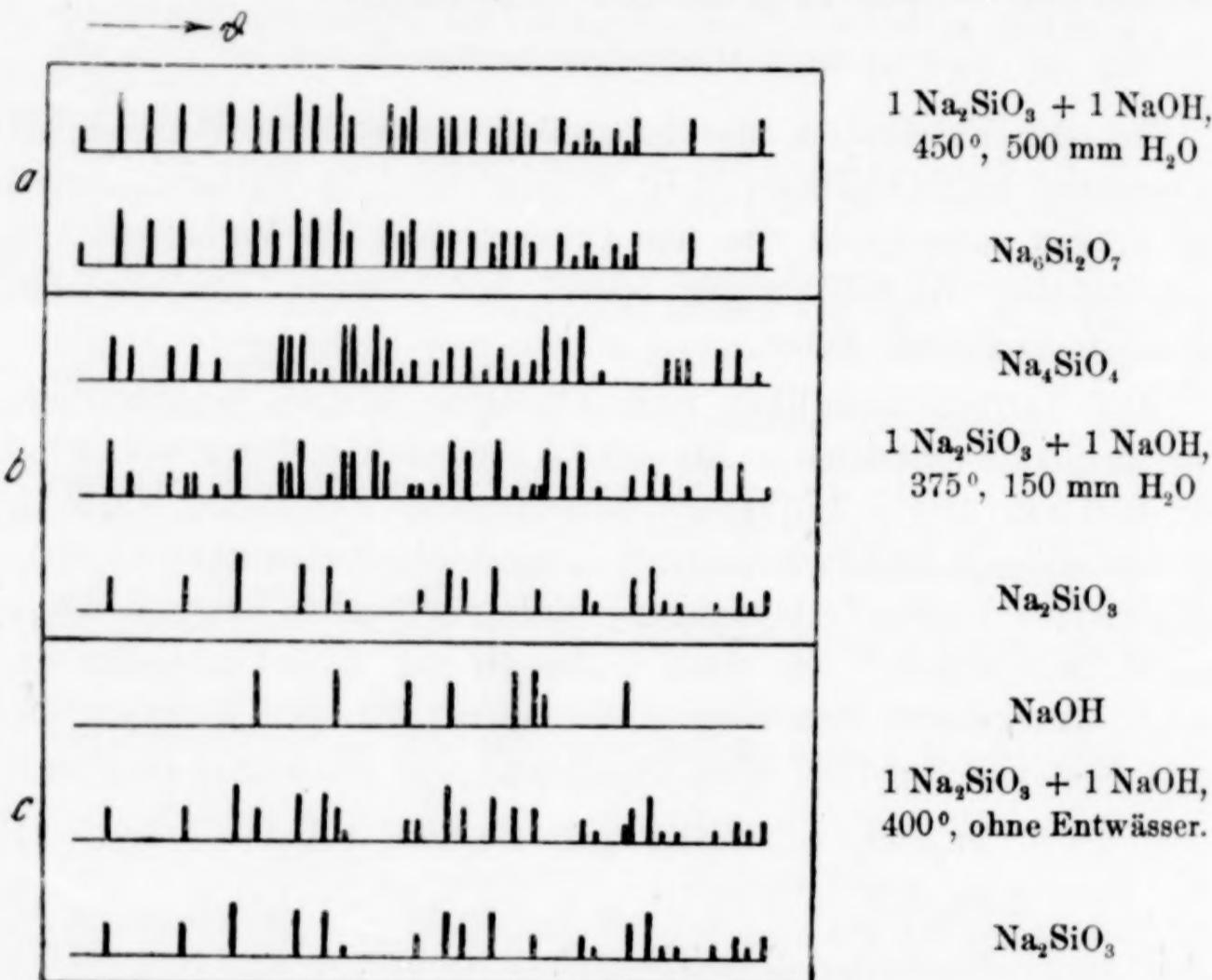


Abb. 1. Röntgenographische Untersuchung von Produkten aus $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$

punkt von NaOH = 322°). Das Schiffchen befand sich in einem evakuierten, zugeschmolzenen Glasrohr möglichst kleinen Volumens, damit nicht viel Wasserdampf entstehen konnte. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt gepulvert und röntgenographisch untersucht. Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm (Abb. 1 c) wies nur die unveränderten Interferenzen von Na_2SiO_3 und NaOH auf. Eine Additionsverbindung¹⁾ entsteht also nicht, die über solchen Gemischen sich einstellenden Wasserdampfdrucke müssen den Gleichgewichten (1) oder (2) zugeordnet werden.

¹⁾ Versuche von U. CROATTO im hiesigen Institut haben auch keinerlei Anhaltspunkte für eine Additionsverbindung aus Na_2SiO_3 und NaF ergeben.

Gerät zur Tensionsmessung

Da Wasserdampfdrucke bis etwa 1 Atmosphäre gemessen werden sollten, so mußte die ganze Apparatur einschließlich des Manometers auf höherer Temperatur gehalten werden.

Ein Silberschiffchen mit der feingepulverten Reaktionsmischung befand sich in dem starkwandigen Supremaxrohr *R* (Abb. 2) in einem Ofen *O* größerer Wärmekapazität. Das Supremaxrohr *R* stand durch eine elektrisch auf etwa 120° geheizte Kapillare (Schliff *S₁* mit Siegellack gedichtet) mit der Einrichtung zur Druck- und Mengenmessung des Wasserdampfes in Verbindung. In einem mit Glas-

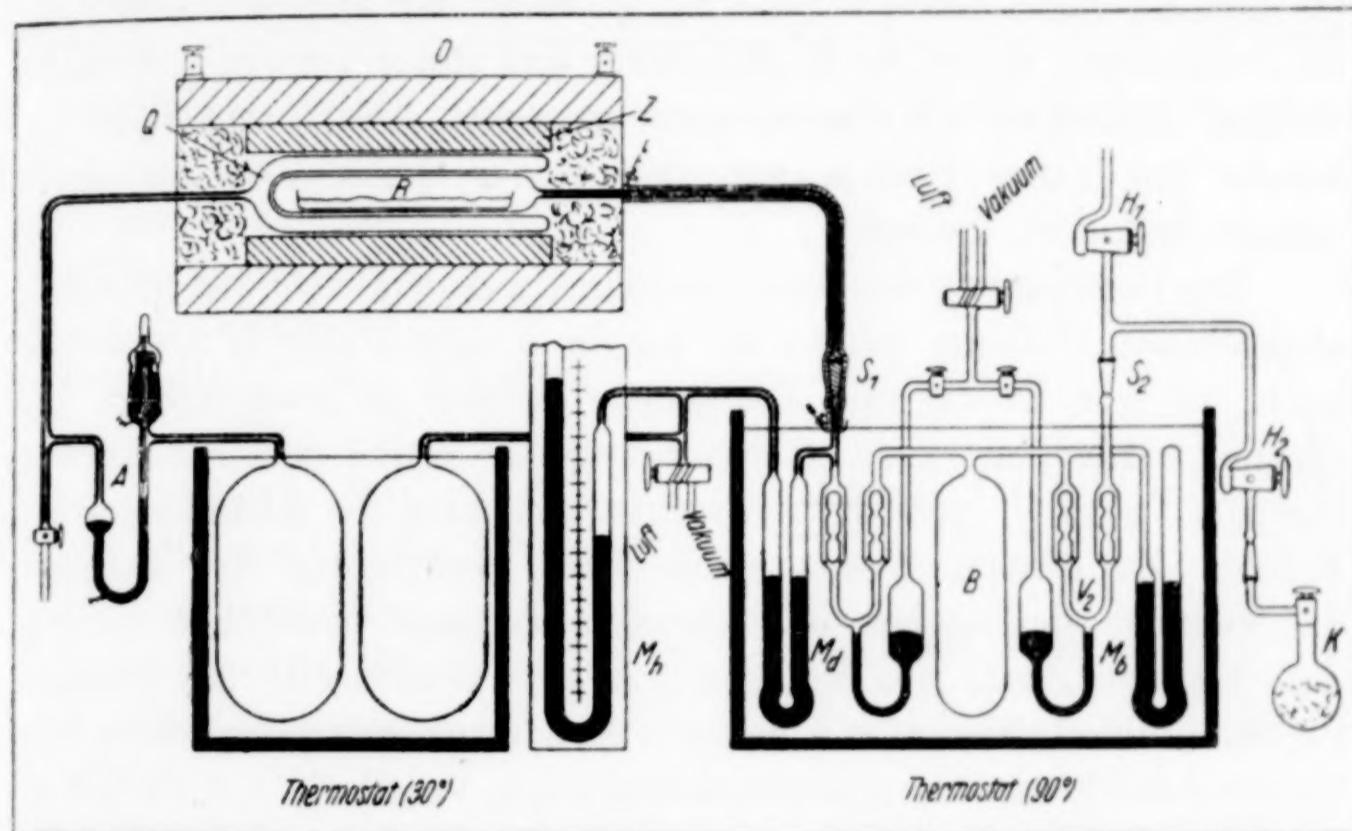


Abb. 2. Gerät zur Tensionsmessung und zur isothermen Entwässerung von Gemischen aus Na_2SiO_3 und NaOH

vorderwand versehenen Thermostaten (rechts in Abb. 2), der im Kreislauf durch einen (nicht gezeichneten) Höppler-Thermostaten auf 90° gehalten wurde, befanden sich zwei Stock-Ventile *V₁* und *V₂*, ein Gefäß *B* von bekanntem Volumen zum Abmessen von Wasserdampf, dessen Druck am Manometer *M_b* abgelesen werden konnte, und schließlich ein Nullmanometer *M_d*. Der Inhalt des Gefäßes *B* einschließlich der Zuleitungen bis zu den Stock-Ventilen und zum Manometer *M_b* wurde bei verschiedenen Temperaturen und (an *M_b* abgelesenen) Drucken bestimmt. Die Wasserdampf-Gleichgewichtsdrucke wurden an einem weitlumigen Manometer *M_h* mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen, nachdem in *M_d* Niveaugleichheit hergestellt war. Die Verbindungskapillare zwischen *M_d* und *M_h* stand noch

mit einem auf $30,00^{\circ}$ (Thermostat links in Abb. 2) gehaltenen Puffergefäß von 1 Liter Inhalt in Verbindung, um den Einfluß von Schwankungen der Zimmertemperatur auf den Druck der Luft in der Verbindungsleitung möglichst auszuschalten.

Bis zur Einstellung des Gleichgewichtsdruckes in R blieb das Ventil V_1 geschlossen. Nach der Druckmessung ließ man zum Zweck des isothermen Abbaues bei geschlossenem Ventil V_2 durch V_1 Wasserdampf nach B einströmen. Seine Menge konnte aus dem Druckanstieg in M_b und dem bekannten Volumen von B samt Zuleitungen annähernd ermittelt werden. Zur genauen Bestimmung wurde dann (V_1 und H_1 geschlossen, V_2 und H_2 geöffnet) der Dampf durch P_2O_5 im evakuierten Kölbchen K absorbiert und unter Verwendung eines zweiten Kölbchens als Gegengewicht gewogen. Durch den Hahn H_1 konnte das ganze System mit Hilfe einer Quecksilber-Diffusionspumpe evakuiert werden.

Zur Bestimmung des beim isothermen Abbau von der Substanz abgegebenen Wassers mußte zu der in K gewogenen Wassermenge noch die von Druck und Temperatur abhängige Dampfmenge gerechnet werden, die sich im Reaktionsgefäß R und seiner Ableitung bis zum Ventil V_1 und in dem rechten Schenkel des Manometers M_d befand. Zu diesem Zweck wurde nach Beendigung des Abbaues das Volumen des soeben beschriebenen Raumes dadurch bestimmt, daß man an Stelle des Kölbchens K eine Glasbürette mit Niveaugefäß anschloß, hierauf die gesamte Apparatur evakuierte, dann von der Bürette bis zu dem jetzt geschlossenen Ventil V_1 mit Stickstoff füllte, schließlich V_1 öffnete und die in das Reaktionsgefäß R übergetretene Menge Stickstoff an der Bürette ablas, nachdem durch Hebung des Niveaugefäßes wieder Druckgleichheit hergestellt war; für den linken Schenkel des Ventils V_1 wurde eine kleine Korrektur angebracht.

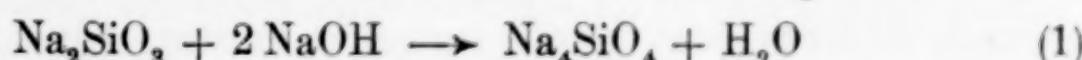
Um die Temperatur des Ofens O hinreichend konstant zu halten, wurde die aus Abb. 1 ersichtliche Einrichtung benutzt, deren Wirkungsweise keiner näheren Erläuterung bedarf. Z war ein Zylinder aus nichtzunderndem Stahl, Q ein als Luftthermometer dienendes doppelwandiges Quarzgefäß, das in seinem Innern das Reaktionsgefäß R enthielt und dessen kapillare Ableitung zum Schaltmanometer A führte. Der rechte Schenkel des Schaltmanometers war zwecks Ausgleich von Schwankungen der Lufttemperatur mit einem 1 Liter fassenden Puffergefäß verbunden, das in einen auf $30,00^{\circ}$ gehaltenen Thermostaten tauchte. Mit dem Schaltmanometer wurde

nur ein Bruchteil des zur Ofenheizung verwendeten Stromes unter Zwischenschaltung zweier Relais gesteuert. Auf diese Weise gelang es, die Temperatur des Reaktionsgefäßes auf $\pm 0,5^\circ$ konstant zu halten. Die Temperaturmessung selbst erfolgte mittels eines Pallaplat-Thermoelements, dessen Lötstelle sich zwischen Q und R befand. Es wurde mit den Schmelzpunkten von Zinn, Blei und Zink geeicht und außerdem noch mit einem amtlich geprüften Thermoelement verglichen.

Tensionsmessungen an Gemischen von Na_2SiO_3 und NaOH

Als Ausgangsmaterialien dienten reinstes Natriumhydroxyd zur Analyse von Merck und kristallisiertes Natriummetasilikat, das durch Zusammenschmelzen von reinstem Quarz mit gereinigtem Natriumkarbonat in berechneten Mengenverhältnissen hergestellt worden war. Das Abwiegen, Pulvern, Mischen und Einfüllen der Substanzen geschah unter den Vorsichtsmaßregeln, wie sie im hiesigen Laboratorium zum Schutz von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen üblich sind.

Gemische von Natriummetasilikat mit etwas mehr Ätznatron als zur Bildung des Orthosilikats erforderlich ist, ergaben bei der schon über dem Schmelzpunkt des Ätznatrons liegenden Temperatur von 364° eine Abbaukurve, die in Abb. 3 wiedergegeben ist. Abgesehen von der in solchen Fällen häufig beobachteten Abrundung am Anfang und Ende verläuft die Kurve horizontal, und sie erreicht den Druck Null, sobald die Reaktionsmischung genau 1 Mol H_2O pro Mol eingewogenen Natriummetasilikats abgegeben hat. Es ist hier keine andere Deutung möglich, als daß das Natriummetasilikat sich bei 364° mit dem Ätznatron nach der Gleichung



ohne Zwischenbildung von Pyrosilikat direkt zu Orthosilikat umsetzt.

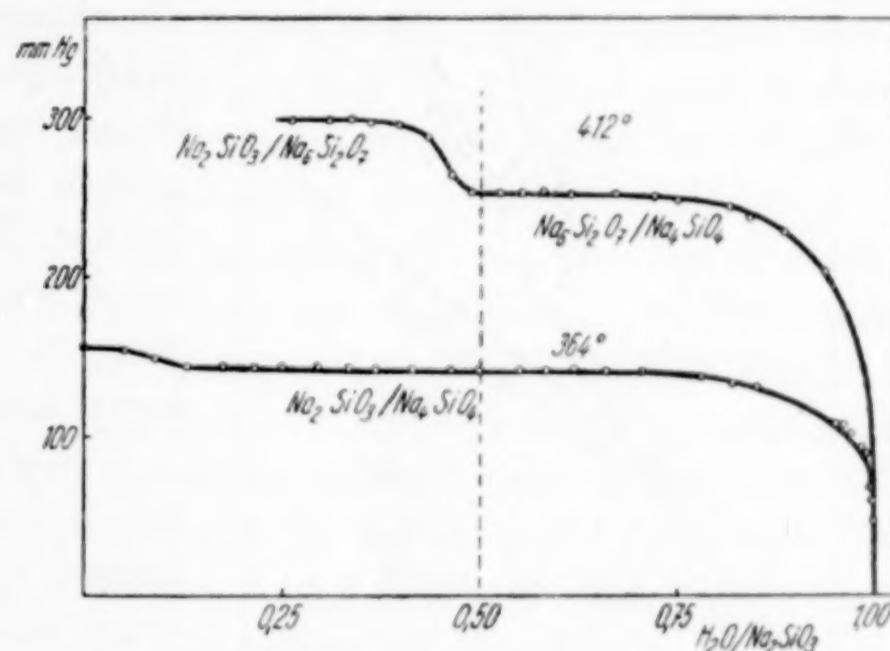


Abb. 3. Entwässerungsisothermen von Gemischen
1 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{NaOH}$ bei 364° und 412°

Nach dieser Feststellung bestimmten wir die Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfdruckes in diesem Gleichgewicht. Bei diesem Versuch wurde zunächst der Reaktionsmischung so lange Wasserdampf entzogen, bis der horizontale Mittelteil der Abbaukurve bei 364° erreicht war. Erst dann änderten wir die Temperatur und bestimmten die zugehörigen Gleichgewichtsdrucke, die sich verhältnismäßig rasch einstellten und sowohl von oben wie von unten her zuverlässig zu erreichen waren.

Wir haben die Reproduzierbarkeit dieser und aller anderen in dieser Arbeit erwähnten Druckmessungen sorgfältig geprüft und die Tensionskurven immer an mehreren Substanzproben bei fallender und steigender Temperatur aufgenommen; wir sind sicher, daß es sich um wahre Gleichgewichtswerte handelt.

Beginnt man die Messung bei tieferen Temperaturen, so ändert sich der Wasserdampfdruck mit steigender Temperatur in völlig reproduzierbarer Weise bis etwa 420° nach Kurve I in Abb. 4. Weitere Erhöhung der Temperatur hat zur Folge, daß

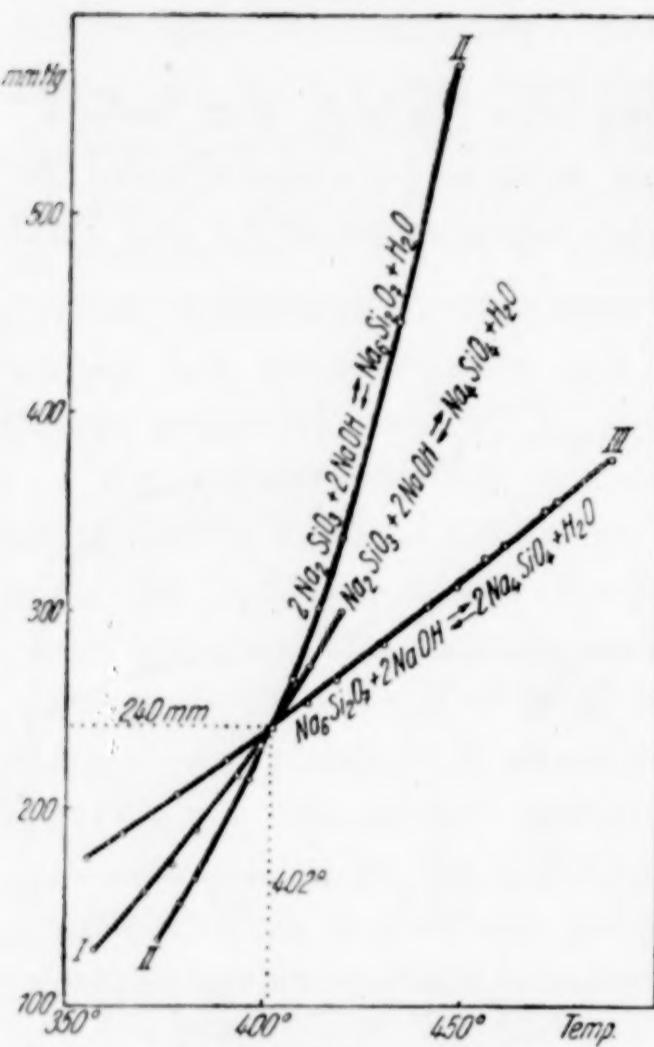
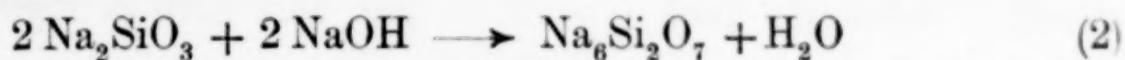


Abb. 4. Wasserdampf-Gleichgewichtsdrucke

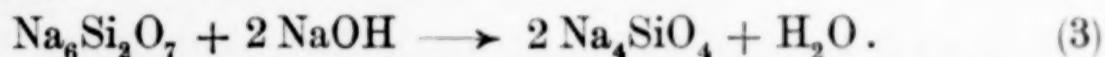
der Druck plötzlich auf einen viel größeren Wert ansteigt und wenn man dann die Temperatur schrittweise wiederum vermindert, dann erhält man gut reproduzierbare Druckwerte, die auf Kurve II in Abb. 4 liegen. Beide Kurven schneiden sich bei einem Druck von 240 mm und einer Temperatur von 402° . Sinkt die Temperatur um $20-25^{\circ}$ unter die des Schnittpunktes, so kehrt in verhältnismäßig kurzer Zeit der Druck wieder auf die Kurve I zurück; man kann die soeben beschriebenen Erscheinungen beliebig oft wiederholen.

Die Kurven I und II gehören verschiedenen Reaktionen an. Durch den oben beschriebenen Abbau bei 354° ist das für I maßgebende Gleichgewicht bereits festgelegt worden. Eine entsprechende Aufklärung für II ergab sich aus der Durchführung eines isothermen

Abbaues bei 412° , also einer Temperatur, die über der des Schnittpunktes der beiden Kurven liegt. Das Ergebnis ist in der oben liegenden Kurve der Abb. 3 zu sehen. Im Gegensatz zum Abbau bei 364° tritt jetzt eine Stufe auf, nachdem ungefähr die Hälfte des der Orthosilikatbildung entsprechenden Wassers abgegeben wurde. Dies kann aber nur bedeuten, daß bei Temperaturen über 402° das Metasilikat sich mit Ätznatron nicht direkt zu Orthosilikat, sondern zunächst nach



zu Pyrosilikat umsetzt, aus dem dann in der zweiten Stufe Orthosilikat entsteht:



Da nun bei der Aufnahme der Kurve II im Reaktionsgemisch vorher viel weniger als 0,5 Mol H_2O pro Mol Na_2SiO_3 entzogen worden war, so gibt die Kurve II die Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfdruckes bei der Pyrosilikatbildung nach Gl. (2) wieder.

Schließlich wurde noch die Tensionskurve des Gleichgewichts (3) bestimmt, indem man der Mischung von Metasilikat und Ätznatron bei 412° zunächst insgesamt etwas mehr als 0,5 Mol H_2O pro Mol Na_2SiO_3 entzog und dann die Temperatur änderte. Die Messungen sind in Kurve III in Abb. 4 wiedergegeben. Außerdem wurde die Tensionskurve eines Gemisches aus Ätznatron und Pyrosilikat, das nach den Angaben von J. D'ANS und J. LÖFFLER hergestellt war, aufgenommen; sie deckte sich vollständig mit der Kurve III, so daß wohl über die Natur des zugrunde liegenden Gleichgewichts kein Zweifel bestehen kann.

Es ist nicht überflüssig zu bemerken, daß nach unseren Versuchen die Lage der 3 Tensionskurven durch einen Überschuß an Ätznatron nicht beeinflußt wird. Um die Kurven exakt reproduzieren zu können, muß man nur vor der Messung etwas Wasserdampf und damit auch adsorbierte Gase, anhängende Feuchtigkeit und dergleichen entziehen, so daß man auf den praktisch horizontalen Teil der Abbausotherme gelangt, ehe man die Temperatur verändert.

An der Abb. 4 fällt zunächst auf, daß die 3 Dampfdruckkurven sich in einem Punkt schneiden, der durch eine Temperatur von 402° und einen Wasserdampfdruck von 240 mm charakterisiert ist. Die Existenz dieses Tripelpunktes ist aber ein Beweis für die Richtigkeit der Zuordnung der 3 Gleichgewichte (1)–(3) zu den Kurven I–III. Für die Affinitäten der 3 Reaktionen muß nämlich

$$2 A_1 = A_2 + A_3$$

sein und hieraus folgt

$$\ln p_1^2 = \ln p_2 + \ln p_3$$

oder

$$p_1 = \sqrt{p_2 \cdot p_3},$$

d. h. die Druckwerte der Kurve I müssen das geometrische Mittel aus den für dieselbe Temperatur gültigen Werten der Kurven II und III sein. Diese Beziehung soll weiter unten noch geprüft werden; hier sei nur darauf hingewiesen, daß sich damit aus der Gleichheit zweier Druckwerte auch Gleichheit mit dem dritten ergibt.

Röntgenographische Prüfung der Zuordnung der Tensionskurven zu den Gleichgewichten

Die im vorigen Abschnitt geschilderte Zuordnung konnte noch durch einige röntgenographische Untersuchungen erhärtet werden.

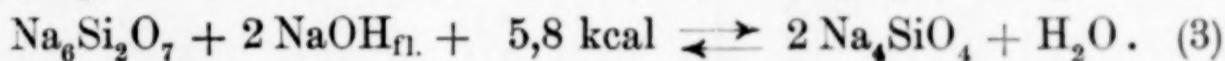
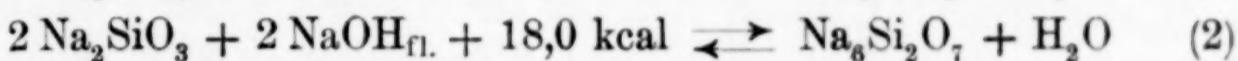
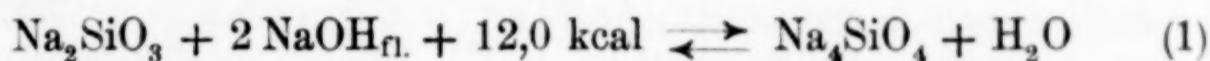
Ein Gemisch aus Na_2SiO_3 und NaOH im Molverhältnis 1:1 wurde auf 450° erhitzt unter Aufrechterhaltung eines Wasserdampfdruckes von 500 mm. An Hand der Abb. 4 überzeugt man sich leicht, daß dieser Druck kleiner ist als der Gleichgewichtsdruck für die Reaktion Meta \rightleftharpoons Pyro, aber größer als der Gleichgewichtsdruck der Umsetzung Meta \rightleftharpoons Ortho bei 450° . Es muß also unter diesen Bedingungen eine quantitative Umsetzung zu Pyrosilikat stattfinden. Wir brachten das Silberschiffchen mit der Reaktionsmischung in ein einseitig geschlossenes Supremaxrohr, das auf 450° geheizt wurde. Die kapillare Ableitung des Supremaxrohres war außerhalb des Ofens mit einer Heizwicklung versehen, und sie endigte in einem vertikalen, unten zugeschmolzenen Röhrchen, in dem das gebildete Wasser sich kondensieren konnte. Dieses Röhrchen tauchte in einen auf $88,7^\circ$ gehaltenen Thermostaten; da der Dampfdruck des Wassers bei dieser Temperatur 500 mm beträgt, so konnte sich Wasser in dem Röhrchen nur bei einem Druck von über 500 mm kondensieren. Sobald der Wasserspiegel im Röhrchen nicht mehr anstieg, wurde das Supremaxrohr geöffnet und von dem Reaktionsprodukt eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme hergestellt. Das Ergebnis ist in Abb. 1a als Strichzeichnung einer Aufnahme von reinem Natriumpyrosilikat gegenübergestellt. Wie man sieht, besteht zwischen den beiden Aufnahmen kein Unterschied.

An einem zweiten Versuch wurde mit derselben Versuchsanordnung ein Gemisch aus $1 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 1 \text{NaOH}$ auf 375° bei einem Druck von 150 mm H_2O erhitzt. Nach Abb. 3 ist bei 375° ein Druck von 150 mm größer als der Gleichgewichtsdruck der Umsetzung Meta \rightleftharpoons Pyro und kleiner als die Tension für Meta \rightleftharpoons Ortho.

Infolgedessen darf unter diesen Umständen kein Pyrosilikat, sondern nur Orthosilikat entstehen. Da aber bei einem Molverhältnis 1:1 die Menge des Ätznatrons nicht ausreicht, um alles vorhandene Metasilikat in Orthosilikat überzuführen, so muß das Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von Meta- und Orthosilikat bestehen. Die in Abb. 1 b wiedergegebenen Röntgenaufnahmen bestätigen dies.

Thermochemie der Umsetzungen des Natriummetasilikats mit Ätznatron¹⁾

Die in Abb. 4 gezeichneten Tensionskurven lassen sich gut mit der üblichen Interpolationsformel wiedergeben (vgl. die Tabelle 1). Es folgt auf diese Weise (für konstanten Druck und Temperaturen um 400°):



Wie in den Gleichungen schon vermerkt, gelten die Wärmetonungen für geschmolzenes Ätznatron, weil ja die Versuchstemperaturen über dem Schmelzpunkt lagen (hierauf führen wir auch die überraschend gute Einstellung der Gleichgewichtsdrucke zurück). G. v. HEVESY²⁾ hat aus den Haltezeiten auf Abkühlungskurven von geschmolzenem NaOH die molare Schmelzwärme zu 1,6 kcal berechnet. Zur Umrechnung auf festes NaOH wären danach die obigen Daten um je 3,2 kcal zu erhöhen.

Konstanz der Wärmesummen verlangt in unserem Fall $2W_1 = W_2 + W_3$. Mit $2W_1 = 24,0$ kcal und $W_2 + W_3 = 23,8$ kcal ist dies gut erfüllt. Damit folgt unter Berücksichtigung der oben erwähnten Relation $2 \log p_1 = \log p_2 + \log p_3$, daß auch die temperaturunabhängigen Glieder der Tensionsformeln derselben Mittelwertsbeziehung gehorchen müssen:

$$2 \cdot 6,268 = 12,536 \\ 8,224 + 4,254 = 12,478.$$

Die Übereinstimmung ist recht befriedigend und erweist nochmals, daß die Tensionskurven und Gleichgewichte einander richtig zugeordnet wurden.

¹⁾ Die spezifischen Wärmen von Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 und $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ bei tiefen Temperaturen sind jüngst im Bureau of Mines von K. K. KELLEY [J. Amer. chem. Soc. 61 (1939), 471] gemessen worden.

²⁾ G. v. HEVESY, Z. physik. Chem. 73 (1910), 681.

Tabelle 1

Wasserdampfdrucke eines Gemisches aus 1 Na₂SiO₃ + 2,26 NaOH¹⁾

$$\text{Kurve I: } \log p_1 (\text{mm}) = - \frac{11980}{4,571 \cdot T} + 6,268$$

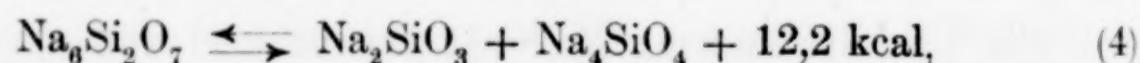
$$\text{Kurve II: } \log p_2 (\text{mm}) = - \frac{18020}{4,571 \cdot T} + 8,224$$

$$\text{Kurve III: } \log p_3 (\text{mm}) = - \frac{5797}{4,571 \cdot T} + 4,254$$

^o C	p gef.	p ber.	Kurve	^o C	p gef.	p ber.	Kurve
357	0,24 H ₂ O/Na ₂ SiO ₃ abgepumpt			407	259,0	260,1	
357	127,8	128,6		410	272,5	270,4	I
370	158,5	156,1		419	299,5	303,3	
377,5	171,1	173,9		412	299,0	295,2	II
383	189,0	188,0		412	0,33 H ₂ O/Na ₂ SiO ₃ abgepumpt		
393	216,9	215,8		412	254,5	253,2	
399,5	232,5	235,5	I	402	240,5	237,7	
398	228,0	230,9		418	265,0	262,8	
389	206,7	204,4		430	283,5	281,9	
382	185,7	185,3		441	302,0	301,1	
375	165,0	167,8		455	326,0	325,7	
411	271,7	273,9		470	350,0	353,2	
413	302,0	301,3		487	375,0	385,6	
419	337,0	337,8		473	355,0	358,8	
448	574,0	572,7		460	333,0	334,7	III
433	445,5	438,2		448	311,0	313,3	
407	265,0	268,2	II	412	254,0	253,2	
396	215,0	215,4		391	222,0	221,3	
382,5	164,0	162,9		379	205,0	204,1	
379	151,0	151,2		369	190,0	190,4	
373	133,4	132,9		357	172,0	174,6	
364	139,5	142,9		358	174,0	175,9	
376	171,0	170,3	I	365	185,0	185,0	
385	191,5	193,3					
397	228,0	227,8					

Thermochemie der Umwandlung des Natriumpyrosilikats im festen Zustand

Zieht man die Gleichungen (2) und (3) des vorigen Kapitels voneinander ab, so folgt:



d. h. das Pyrosilikat kann in exothermer Reaktion in Meta- und Orthosilikat zerfallen. Für die Affinität A_4 dieser Reaktion gilt unter Berücksichtigung unserer Tensionsgleichungen

¹⁾ Die Tabelle ist das Protokoll eines Versuches. Die Messungen sind in der Reihenfolge aufgeführt, in der sie gemacht wurden.

$$\begin{aligned}
 A_4 &= \frac{1}{2} (A_2 - A_3) \\
 &= \frac{R T}{2} (\ln p_3 - \ln p_2) \\
 &= 6111 - 9,07 \cdot T \text{ (cal).}
 \end{aligned}$$

A_4 wird Null bei 402°C ($p_3 = p_2$) und positiv bei Temperaturen unter dem Schnittpunkt der Tensionskurven. Dies heißt aber (was man auch unmittelbar aus Abb. 4 ableiten kann), daß das Pyrosilikat bei 402° , dem Schnittpunkt der drei Tensionskurven, einen Umwandlungspunkt hat; es existiert als stabile Verbindung nur über dieser Temperatur und zerfällt darunter in Meta- und Orthosilikat. Das von J. D'ANS und J. LÖFFLER aufgestellte Zustandsdiagramm $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ist in dieser Hinsicht zu ergänzen.

Zerfall und Bildung von $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ nach Gleichung (4) treten nach unseren Erfahrungen meist nur mit großen Verzögerungen ein. So konnten die Tensionskurven II und III (Abb. 4) noch weit unter 402° aufgenommen werden; wie auch aus der Arbeit von D'ANS und LÖFFLER hervorgeht, kann das bei hoher Temperatur gebildete reine Pyrosilikat meist ohne Schwierigkeit auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Wir möchten noch hervorheben, daß hier ein Fall einwandfreier Affinitätsmessung für eine Reaktion zwischen Silikaten vorliegt.

Natur der Reaktionsprodukte aus Na_2SiO_3 und NaOH in Abhängigkeit von Temperatur, Wasserdampfdruck und Mengenverhältnis

Bei der praktischen Frage nach der Natur der Reaktionsprodukte aus Na_2SiO_3 und NaOH in dem von uns untersuchten Temperatur- und Druckgebiet muß man wegen der Verzögerungen bei der Bildung und beim Zerfall des Pyrosilikats unterscheiden zwischen stabilen und metastabilen Produkten. Erstere sind durch die Gleichgewichtslage, letztere durch die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt.

Über die stabilen Endprodukte unterrichtet Abb. 5 zusammen mit Tabelle 2. Die stabilen Äste der 3 Tensionskurven ($\log p$ gegen $1/T$ aufgetragen) und das Lot vom Schnittpunkt auf die Abszisse teilen das Gebiet in 4 Felder A, B, C, D , für deren jedes in Tabelle 2 die stabilen Produkte in Abhängigkeit vom molaren Mengenverhältnis $m = \text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ angegeben sind.

Was die metastabilen Produkte angeht, so treten Abweichungen gegen Tabelle 2 nur dadurch auf, daß Bildung und Zerfall des

Tabelle 2
Stabile Endprodukte aus Na_2SiO_3 und NaOH

$m = \frac{\text{NaOH}}{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$	A	B	C	D
$m > 2$	Meta + NaOH	Pyro + NaOH	Ortho + NaOH	Ortho + NaOH
$m = 2$	Meta + NaOH	Pyro + NaOH	Ortho	Ortho
$2 > m > 1$	Meta + NaOH	Pyro + NaOH	Ortho + Pyro	Ortho + Meta
$m = 1$	Meta + NaOH	Pyro	Pyro	Ortho + Meta
$m < 1$	Meta + NaOH	Pyro + Meta	Pyro + Meta	Ortho + Meta

Pyrosilikats meist verzögert sind. Es kann also über 402° gebildetes Pyrosilikat unter diese Temperatur unterkühlt werden, und ferner ist seine Entstehung aus Ortho- und Metasilikat zwischen 402° und 500° stark gehemmt.

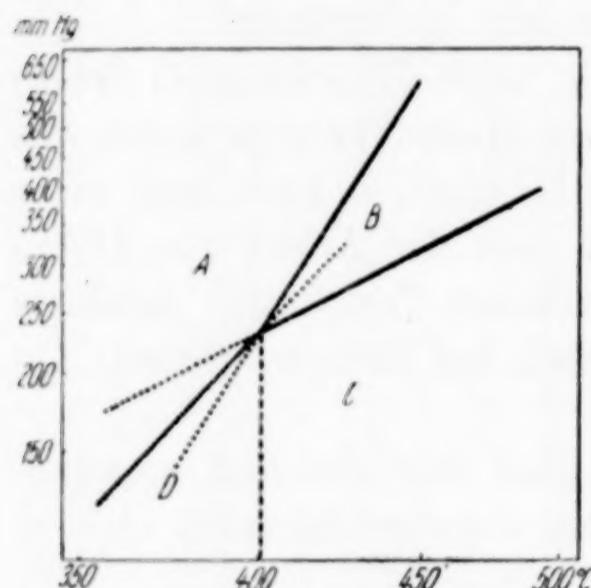


Abb. 5. Felderteilung
der $\log p - \frac{1}{T}$ -Ebene
zur Ermittlung der stabilen End-
produkte bei der Umsetzung von
 Na_2SiO_3 mit NaOH

zwischen $402-500^\circ$ Pyro erhalten und die Bildung von Ortho vermeiden, wenn man die Umsetzung bei Wasserdampfdrucken vornimmt, die größer sind als der Gleichgewichtsdruck für die Bildung von Ortho, die also in Abb. 4 über dem (in diesem Temperaturgebiet metastabilen) Ast der Kurve I liegen. Ein solcher Versuch ist bereits in einem vorangehenden Abschnitt beschrieben worden. Die Versuche werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt¹⁾.

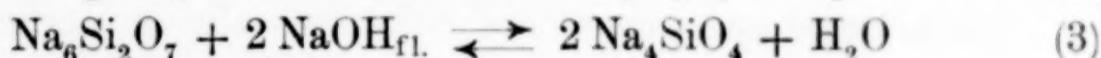
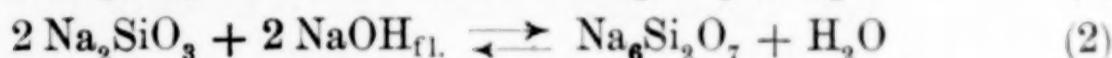
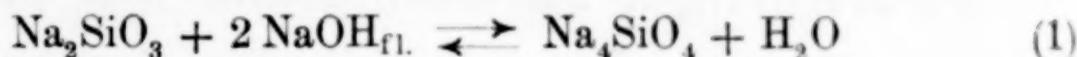
Eine Mischung 1 Na_2SiO_3 und 1 NaOH gab z. B. bei der Entwässerung an laufender Pumpe bei 450° nach Ausweis des Röntgenogrammes kein Pyro, sondern nur Ortho + Meta. Die Bildung von Ortho aus Meta + NaOH verläuft in diesem Temperaturgebiet viel rascher als die von Pyro, und außerdem setzt sich Pyro sehr rasch mit NaOH zu Ortho um; man erkennt dies auch daran, daß die Drucke auf den Kurven I und III sich rascher einstellen als auf II.

Mit Sicherheit kann man aber aus 1 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 1$ NaOH schon

¹⁾ An Gemischen von kristallisiertem $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und NaOH hat T. HÄHNLEIN im hiesigen Institut eine auffallende Wasserdampftensionskurve festgestellt; sie durchläuft mit steigender Temperatur zuerst ein breites Maximum, dann ein spitzes Minimum, so daß u. U. zu einem Druck nicht weniger als drei Temperaturen gehören. Hierüber soll später berichtet werden.

Zusammenfassung

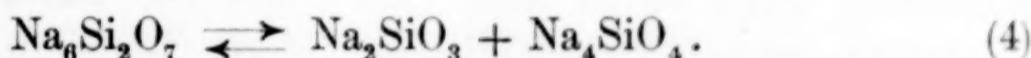
- a) Aus Na_2SiO_3 und NaOH oder NaF entsteht bei Temperaturen bis 500° keine Additionsverbindung.
- b) Es wird ein Gerät zur Messung von Wasserdampfdrücken und zur Durchführung des isothermen Abbaus bei Entwässerungsgleichgewichten beschrieben.
- c) Die Gleichgewichtsdrucke der Reaktionen



sind zwischen 350 und 500° gut reproduzierbar gemessen worden. Alle 3 Kurven schneiden sich bei 402° und 240 mm Hg; die Tensionen von (1) sind gemäß thermodynamischer Forderung das geometrische Mittel aus denen von (2) und (3). Durch isothermen Abbau unter- und oberhalb 402° (Stufe beim Pyrosilikat $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ nur in letzterem Fall) sowie durch Röntgenaufnahmen ist die Zuordnung der Tensionskurven zu den Gleichgewichten (1) — (3) sichergestellt.

d) Die drei Reaktionen sind von rechts nach links exotherm mit $12,0$, $18,0$ und $5,8$ kcal (ber. aus den Tensionskurven).

e) Natriumpyrosilikat ist unter 402° instabil und zerfällt in Ortho- und Metasilikat nach



Für diesen Zerfall ergibt sich aus den Wärmetönungen der Reaktionen (2) und (3) ein solcher von $12,2$ kcal. Darüber hinaus kann aber auch für diese Reaktion zwischen festen Silikaten aus den Tensionsmessungen die Affinität zu $A_4 = 6111 - 9,07 \cdot T$ (cal) berechnet werden.

f) Die Frage nach den stabilen Produkten aus Na_2SiO_3 und NaOH in Abhängigkeit von Mengenverhältnis, Temperatur und Wasserdampfdruck lässt sich für das Gebiet von 350° bis 500° C auf Grund der vorliegenden Untersuchung erschöpfend beantworten. Bei der praktischen Anwendung muß noch auf Verzögerungen bei der Bildung oder beim Zerfall des Pyrosilikats Rücksicht genommen werden.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1939.

Verbindungen von Sulfaten zweiwertiger Schwermetalle mit Chinolin

Von TSING-LIEN CHANG und WEN-CHIU YÜ †

Im allgemeinen neigen die Schwermetalle in Verbindungen mit einem starken Anion zur Verstärkung ihrer Affinität durch Einbeziehung neutraler Stoffe unter Komplexbildung. Diese Neigung sinkt mit abnehmender Negativität des Anions, mit wachsendem Kationenradius und zunehmender Elektroaffinität des Metalls¹⁾. Auch die Mehrwertigkeit des Anions unterdrückt, wie bei der Untersuchung der Zinksalze mehrbasischer Säuren — z. B. Zinksulfat — gefunden wurde²⁾, die Neigung zur Komplexbildung.

Eine Molekel Salz aus zweiwertigem Schwermetall und einwertigem starkem Anion verbindet sich meistens mit zwei Molekülen Chinolin, also im Molverhältnis 1:2³⁾. Komplexe im Molverhältnis 1:1 oder 1:4 sind ungewöhnlicher, während solche in anderen Verhältnissen ganz selten sind. Im Falle der Zinkkomplexe bilden Zinksalze schwacher organischer Säure (Ionisierungskonstante in der Größenordnung 10^{-5}) Komplexe im Molverhältnis 2:1. Zinksulfat, obwohl es ein Salz einer starken Säure ist, verbindet sich jedoch mit Chinolin ebenfalls im Verhältnis 2:1. Dies kommt daher, daß die Zweiwertigkeit des Sulfatradikals die Neigung zur Komplexbildung schwächt.

Es wird in dieser Untersuchung gezeigt, daß die Sulfate anderer zweiwertiger Schwermetalle wie Kupfer⁴⁾, Kobalt und Quecksilber⁵⁾ sich mit Chinolin auch im Molverhältnis 2:1 verbinden. CdSO_4 und MnSO_4 reagieren nicht mit Chinolin bei Zimmertemperatur

¹⁾ Vgl. F. EPHRAIM, „A Text-Book of Inorganic Chemistry“, 2nd English edition, p. 551, Gurney 1934.

²⁾ T. L. CHANG, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 205.

³⁾ BEILSTEIN, „Handbuch der organischen Chemie“, 4. Aufl., **20** (1935), 346; Erg.-Bd. **20** (1935), 136.

⁴⁾ Drei hydratische Komplexe wurden von V. DUBSKÝ u. J. TRTÍLEK dargestellt, J. prakt. Chem. **140** (1934), 185.

⁵⁾ $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, dargestellt von PESCI, vgl. BEILSTEIN's Handb., ebenda.

oder 100°; auch NiSO_4 ¹⁾ und $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ scheinen keine stabilen Komplexe mit Chinolin zu bilden. Alle diese Abweichungen im Verhalten der Sulfate von dem der Salze mit einbasischen starken Säuren, die im allgemeinen Komplexe im Molverhältnis 1:2 bilden, stehen im Einklang mit der Ansicht, daß die Mehrwertigkeit des Anions die Neigung zur Komplexbildung unterdrückt. Die Ausnahmen von $2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ und $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ erklären sich dadurch, daß Kupfer und Quecksilber edle Metalle sind.

Experimentelles

1. Dicuprisulfatpentachinolin, $2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$

3 g wasserfreies Cuprisulfat werden mit 15 cm³ Chinolin zusammengebracht und heftig verrührt. Nach Beendigung der Reaktion, die etwa 10 Stunden benötigt, wird das Gemenge mit 50 cm³ Azeton behandelt, auf einem BÜCHNER'schen Trichter abfiltriert, dreimal mit je 50 cm³ Azeton gewaschen und schließlich zur Trockne abgesaugt. Ausbeute 10 g. Der Gehalt an Kupfer wird nach der KOH-Methode bestimmt, nachdem der organische Teil der Verbindung verbrannt und der dabei resultierende Rückstand in verdünnter HCl aufgelöst wurde. Gefunden 13,33, 13,36% Cu; berechnet 13,18% Cu.

Dicuprisulfatpentachinolin ist ein blaues Pulver. Schmelzp. 100° unter Zersetzung. Leicht zersetzbar durch Wasser und Alkohol, weniger durch Äther und ganz wenig durch Azeton.

2. Dicuprisulfatchinolin, $2\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$

Mit ungenügender Menge Chinolin und beschränkter Reaktionszeit erhält man Dicuprisulfatchinolin, das ein violettblaues Pulver darstellt. Schmelzp. 155° unter Zersetzung. Es verändert sich schnell in feuchter Luft und färbt sich bläulich grün; es wird leicht zersetzt von Wasser, aber wenig von Azeton. Der Gehalt an Kupfer wurde gefunden zu 28,29, 28,26% Cu, berechnet 28,35% Cu.

3. Dikobaltosulfatchinolin, $2\text{CoSO}_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$

Man behandelt 10 g wasserfreies Kobaltosulfat mit 10 cm³ Chinolin. Nach 3 Stunden werden weitere 10 cm³ Azeton mit dem Gemenge verrührt. Das Produkt wird abfiltriert, mit 10 cm³ Azeton gewaschen und zur Trockne abgesaugt. Ausbeute 12 g. Der Gehalt an Kobalt wird dadurch ermittelt, daß die Verbindung in einem Porzellantiegel verbrannt und der Rückstand mit ein wenig konzen-

¹⁾ U. POMILIO, vgl. Chem. Abstr. 6 (1912), 1289.

trierter H_2SO_4 behandelt wird. Das erhaltene $CoSO_4$ wird nach Entfernung der überschüssigen H_2SO_4 gewogen. Gefunden 26,88, 26,99% Co; berechnet 26,85% Co.

Dikobaltosulfat chinolin ist ein violettes Pulver. Schmelzp. 141° unter Zersetzung. Leicht zersetzt durch Wasser. Es löst sich in heißem Chinolin auf und bildet eine tief grüne Lösung.

4. Dimerkurusulfat chinolin, $2HgSO_4 \cdot C_9H_7N$

10 g Merkurisulfat in Form eines feinen Pulvers werden mit 10 cm³ Chinolin behandelt. Wenn die Schwellung des festen Salzes durch Absorption von Chinolin aufgehört hat, isoliert man das Produkt durch weitgehendes Waschen mit Azeton. Ausbeute 12 g. Das Quecksilber wird als HgS bestimmt durch Auflösen in verdünnter HCl und durch Fällung in einem H_2S -Strom. HgS wird auf einem Gooch'schen Tiegel abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Gefunden 55,29, 55,40% Hg; berechnet 55,61% Hg.

Dimerkurusulfat chinolin ist ein weißes Pulver. Es wird im Lichte blaß gelb. Schmelzp. 155° unter Zersetzung. Es ist leicht zersetzt durch Wasser, unlöslich in den gewöhnlichen, neutralen, organischen Lösungsmitteln.

Zusammenfassung

Daß die Sulfate zweiwertiger Schwermetalle beschränkte Affinität gegenüber Chinolin aufweisen, unterstützt die Ansicht, daß die Mehrwertigkeit des Anions die Komplexbildung unterdrückt.

Herrn Prof. Dr. E. H. RIESENFIELD am Nobelinstitut, Stockholm, danken wir bestens für die Durchsicht dieser Arbeit.

*Shanghai, Department of Chemistry, Kwang Hua University,
August 1939.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1939.

Karbidstudien mit der Methanaufbaumethode. III.

Von RUDOLF SCHENCK, KURT MEYER und KURT MAYER

Mit 7 Abbildungen im Text

In mehreren Abhandlungen¹⁾ haben wir den Beweis dafür erbracht, daß die isotherme stufenweise Aufkohlung der Metalle durch Methan bei gleichzeitiger Verfolgung der Gleichgewichtseinstellungen in einer Methan-Wasserstoffatmosphäre von 760 mm Druck



ein ausgezeichnetes Mittel zum Studium der Zustände und Phasenverhältnisse in Metall-Kohlenstoffsystemen darstellt. Die Paare Fe-C, Cr-C, W-C, Mo-C und zuletzt — besonders eingehend — Mn-C wurden von uns bei verschiedenen Temperaturen durchuntersucht.

Bei der Wichtigkeit der Frage nach der Angreifbarkeit der Kohlenstoffe durch hochgespannten Wasserstoff in zementierten Stählen lag es nahe, unsere Methode daraufhin zu prüfen, ob sie Auskunft über die Wasserstofffestigkeit des Kohlenstoffs in binären Metallegierungen geben könne. Gleichzeitig versprach sie auch, unsere Kenntnisse über Doppelkarbide und ihre Affinitätsverhältnisse zu erweitern sowie neues Material über die intermetallischen Kräfte zu liefern. Auch konnten Fragen der Kontaktkatalyse berührt werden.

Aus diesen Gründen haben wir systematische Studien über eine Reihe technisch und wissenschaftlich wichtiger Systeme durchgeführt. Wir können nunmehr über vollkommene Gleichgewichtsisothermen der folgenden ternären Legierungen Fe-Mn-C, Fe-W-C, Fe-Cr-C, Ni-Cr-C, Ni-Mn-C, Ni-W-C und über orientierende Versuche an den Systemen Co-Mn-C, Co-W-C, Mn-W-C, Mn-Cu-C und später auch an einigen Molybdän- und anderen Legierungen berichten.

Unsere Erwartungen sind nicht getäuscht worden. Die Methode gestattet, Fragen der Legierungskunde zu lösen, welche weder von der thermischen Analyse TAMMANN's noch von den sonst üblichen Prüfungsverfahren der Metallographie beantwortet werden können.

¹⁾ R. SCHENCK, F. KURZEN u. H. WESSELKOCK, Z. anorg. allg. Chem. **203** (1931), 159—187; **206** (1932), 273—288.

Andererseits vermag sie aber auch die von diesen gelieferten Erkenntnisse über die Koexistenz und die Natur auftretender Bodenphasen zu ergänzen.

Das sehr umfangreiche Beobachtungsmaterial ist in einer einzigen Abhandlung nicht unterzubringen. Wir müssen es auf mehrere verteilen. In der vorliegenden beschränken wir uns auf das wichtige System Eisen-Mangan-Kohlenstoff, bei dem es uns gelang, die vollständige Gleichgewichtsisotherme von 800° über alle Konzentrationsbereiche aufzunehmen und durch ein Raummodell vollständig darzustellen.

System Fe-Mn-C

(Beobachter K. MEYER und K. MAYER)

Die Versuchstechnik entsprach in allen Stücken der in den früheren Abhandlungen dieser Serie benutzten. Wir brauchen auf sie nicht einzugehen. Das Eisen war durch Reduktion von reinem Eisenoxyd (pro analysi Merck) mit Wasserstoff bei schwacher Rotglut erhalten, das Mangan durch Destillation¹⁾ aluminothermisch erzeugten Metalles im Vakuum gewonnen. Die Durchmischung der Komponenten erreichten wir durch inniges Verreiben in einer Achatsschale.

Die Isothermen der Randpaare Fe-C und Mn-C kennen wir aus unseren früheren Untersuchungen²⁾. Die Kompliziertheit des ternären Systems Fe-Mn-C machte die Aufnahme von nicht weniger als 16 Aufkohlungsisothermen bei 800° für Eisen-Manganmischungen verschiedener Verhältnisse erforderlich.

Durchgemessen wurden die folgenden Mischungen Fe-Mn:

<i>a</i> 25 : 1 (3,8% Mn)	<i>i</i> 1 : 1 (50,0% Mn)
<i>b</i> 15 : 1 (6,0% Mn)	<i>k</i> 1 : 2 (66,0% Mn)
<i>c</i> 9 : 1 (10,0% Mn)	<i>l</i> 1 : 3 (75,0% Mn)
<i>d</i> 8,5 : 1 (10,6% Mn)	<i>m</i> 1 : 6 (85,7% Mn)
<i>e</i> 4 : 1 (20,0% Mn)	<i>n</i> 1 : 10 (90,9% Mn)
<i>f</i> 3 : 1 (25,0% Mn)	<i>o</i> 1 : 20 (95,2% Mn)
<i>g</i> 2,5 : 1 (28,9% Mn)	<i>p</i> 1 : 80 (98,8% Mn)
<i>h</i> 1,5 : 1 (40,0% Mn)	<i>r</i> 2 : 1 (33,3% Mn).

Die eingeklammerten Zahlen geben den Mangangehalt in Atomprozenten.

Die Isothermen *a* bis *f* und *r* wurden von Dr. K. MEYER, die übrigen von K. MAYER (*g* bis *p*) durchgemessen.

¹⁾ R. SCHENCK u. A. KORTENGÄBER, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933), 275.

²⁾ R. SCHENCK u. K. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 162.

Bei der gewählten Versuchstemperatur 800° geht die Diffusion der Bodenphasen im allgemeinen glatt und schnell; nur machen sich hie und da, genau wie wir das bei dem binären System Mn—C erlebten, metastabile Gleichgewichtseinstellungen bemerkbar, z. B. fällt Isotherme *r* vollkommen aus dem Rahmen. In ein Modell des metastabilen Systems würde sie sich ohne Schwierigkeit einfügen.

Bei der Kleinheit der bei den Methan-Wasserstoffgleichgewichten auftretenden Methankonzentrationen (Intervall 0,5 bis 7% CH₄) ist der Einfluß der thermischen Entmischung bei unseren Meßbedingungen unerheblich und kann vernachlässigt werden.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung würde die Vornahme der Gasanalyse bereits nach einem halben Tag der Beschickung des Versuchsrohres, in dem die Metallmischungen liegen, mit Gas zulassen. Der Sicherheit halber haben wir mit ihr im allgemeinen einen oder zwei, in besonderen Fällen vier Tage gewartet.

Nach Vereinbarung mit der Schriftleitung geben wir die Beobachtungsdaten nur in graphischer Darstellung wieder und verzichten auf die Mitteilung der kostspieligen Zahlendaten.

Da die Isothermen der Mischungen *c* bis *p* sich gut gegeneinander absetzen, haben wir sie auf einem Kurvenblatt vereinigt (Abb. 1).

Die Isothermen *n* und *l*, welche sich anderen überlagert hatten und die, wahrscheinlich metastabile Lagen wiedergebende, *r* haben wir in einem zweiten Blatt niedergelegt (Abb. 2).

Eine Sonderdarstellung des Randgebietes an der eisenreichen Seite machte eine dritte Abbildung, und zwar mit verändertem Abszissenmaßstab, erforderlich (Abb. 3).

Die Abb. 1, 2 und 3 stellen die Gleichgewichtszusammensetzung der CH₄/H₂ Atmosphäre in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt der Bodenphasen dar. [Ordinate: Volumenprozente CH₄ in CH₄/H₂ Atmosphäre von 760 mm Druck; Abszisse: Gewichtsprozente aufgenommenen Kohlenstoffes bezogen auf 100 (Fe + Mn) Bodenkörper].

Ihrem Verlauf nach lassen sich die Isothermen in mehrere Gruppen teilen. Auf der manganreichen Seite (Isothermen *l*, *m*, *n*, *p*, *o*) ist das Bild ähnlich wie beim reinen Mn—C-System. Es zeigen sich durch Phasensprünge gegeneinander abgesetzte Horizontale und erst nach starker Aufkohlung, welche 7 und mehr Prozent erreicht, steigen die Kurven stark an.

Bei den mittleren Mangankonzentrationen beobachten wir aufsteigende Kurven, welche meist aus zwei gegeneinander abgeknickten

Zweigen bestehen, um dann nach einem Phasensprunge in ein horizontales Stück und schließlich in eine neue, rasch ansteigende Kurve überzugehen.

Einen ganz eigenen, sehr schroffen, in mehrere Kurven unterteilten Anstieg zeigen die eisenreichen Legierungen, die kohlenstoffhaltigen Manganstähle mit beschränkter Kohlbarkeit. Die Metalllegierungen sind hier höchstens befähigt, einige Zehntel-Prozente von Kohlenstoff aufzunehmen.

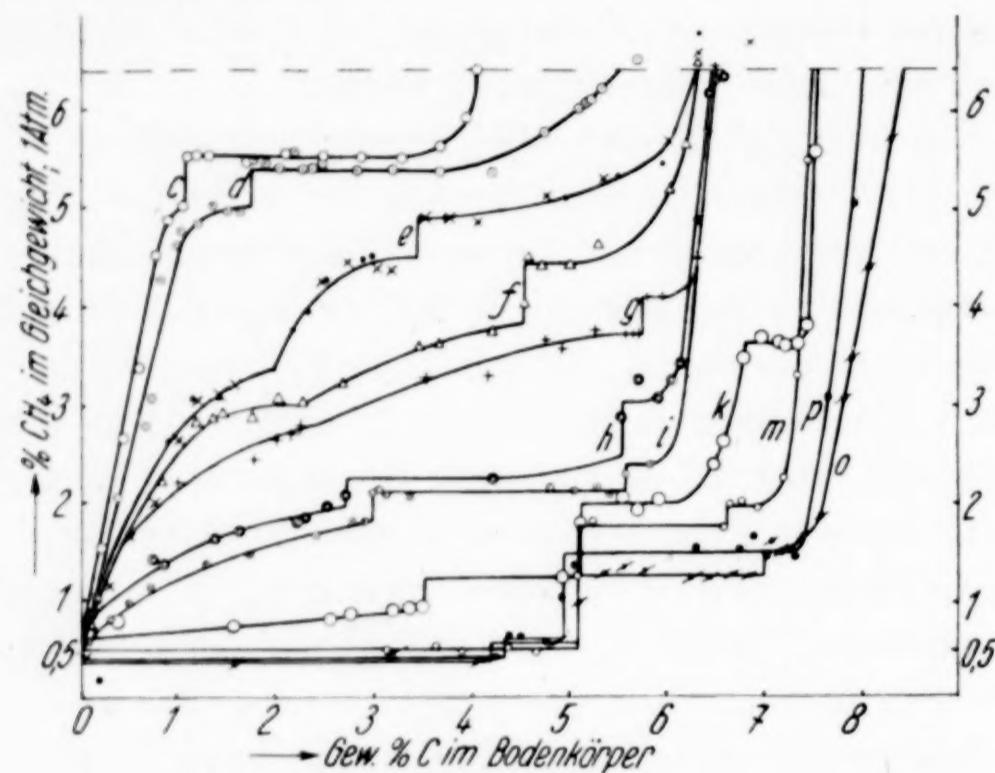


Abb. 1. Aufkühlungskurven, mit Methan erhalten,
800° der Fe-Mn-Mischungen

c 10,0 Atom-% Mn	g 28,9 Atom-% Mn	m 85,7 Atom-% Mn
d 10,6 Atom-% Mn	h 40,0 Atom-% Mn	o 95,2 Atom-% Mn
e 20,0 Atom-% Mn	i 50,0 Atom-% Mn	p 98,8 Atom-% Mn
f 25,0 Atom-% Mn	k 66,0 Atom-% Mn	

Abszissen: Kohlenstoffgehalt der Bodenphasen in Gewichtsprozenten

Ordinaten: Volumprozente CH₄ in der CH₄/H₂-Gleichgewichtsatmosphäre
über den Bodenphasen (Druck 760 mm)

Die phasentheoretische Deutung der Isothermen ist nicht einfach; schon von Anfang an war es wahrscheinlich, daß mehrere Mischkristallphasen beim Aufbau des Systems Fe—Mn—C eine Rolle spielen.

Bekannt ist längst¹⁾, daß die beiden Metalle im festen Zustande einander lösen; ihre Mischbarkeit ist eine partielle, bei 800° liegt ihre Mischungslücke zwischen den Atomgehalten von 59—66 Atom-%.

¹⁾ Vgl. M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Verlag Springer, Berlin 1936, S. 676—686.

Volle Mischbarkeit besteht auch zwischen Eisen- und Manganzementit Fe_3C und Mn_3C . Die Gleichgewichtsmöglichkeiten vergrößern sich infolge der Existenz einer kohlenstoffärmeren Karbidphase beim Mangan, der Mischphase mit 4,5 Gew.-% Kohlenstoff, entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnisse $\text{Mn}_{4,74}\cdot\text{C}$ bei 800°. Mit ihrem Verhalten bei der Aufnahme von Eisen werden wir uns weiter unten zu beschäftigen haben. Danach ist also damit zu rechnen, daß in der Gasisotherme 800° des Systems Fe-Mn-C Phasen und Phasenkombinationen der allerverschiedensten Art auftreten können.

Erfahrungsgemäß leisten besonders gute Dienste bei der Aufklärung verwickelter Gleichgewichtssysteme die univarianten Gleichgewichte, bei denen unter der Gasphase 3 Bodenphasen nebeneinander beständig sind.

Ihnen wird man daher besondere Aufmerksamkeit zukommen lassen.

In der räumlichen Gesamtisotherme stellen sie Ebenen dar; in den Isothermenschnitten, wie wir sie aufnehmen, machen sie sich

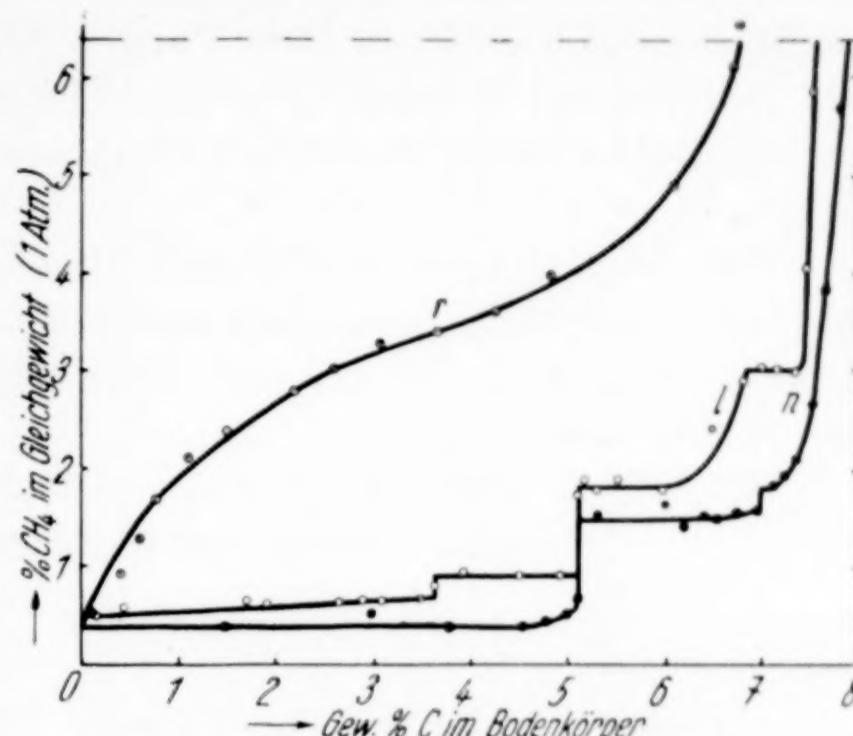


Abb. 2. Aufkühlungsisothermen, mit Methan erhalten, 800° der Fe-Mn-Mischungen
l 75 Atom-% Mn *n* 90,9 Atom-% Mn
r 33,3 Atom-% Mn

Abszissen: Kohlenstoffgehalt der Bodenphasen in Gewichtsprozenten

Ordinaten: Volumprozente CH_4 in der CH_4/H_2 -Gleichgewichtsatmosphäre über den Bodenphasen (Druck 760 mm)

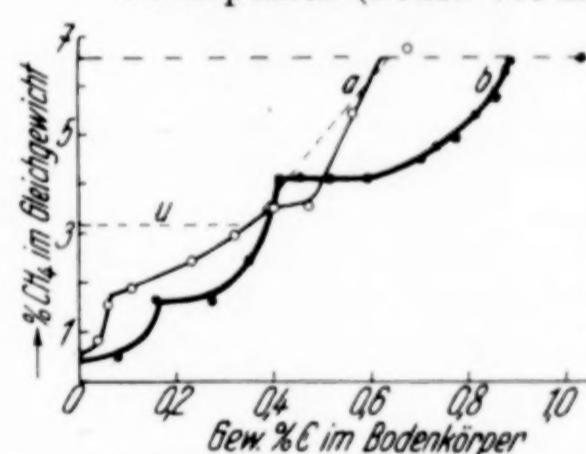


Abb. 3. Aufkühlungsisothermen, mit Methan erhalten, 800°

u reines Eisen

a Fe-Mn-Legierung 3,8 Atom-% Mn

b Fe-Mn-Legierung 6,0 Atom-% Mn

Abszissen: Kohlenstoffgehalt der Bodenphasen in Gewichtsprozenten

Ordinaten: Volumprozente CH_4 in der CH_4/H_2 -Gleichgewichtsatmosphäre über den Bodenphasen (Druck 760 mm)

als Horizontale bemerkbar, deren Lage (Höhenlage $\text{CH}_4\text{-}\%$) allerdings bei Änderung des Mangan-Eisenverhältnisses sich nicht ändern darf. Schiefe Ebenen entsprechen bivarianten Gleichgewichten mit 2 Bodenphasen.

Für die Temperatur 800° haben wir ein Raummodell aufgebaut mit den Koordinaten: Zusammensetzung der Gasatmosphäre ($\%\text{CH}_4$), Atom-Verhältnis $\text{Fo}:\text{Mn}$ (x) und Gewichtsprozente Kohlenstoff in den Bodenphasen.

Ein solches erhält man verhältnismäßig einfach, wenn man die beobachteten Einzelisothermen aus Weißblech ausschneidet und die

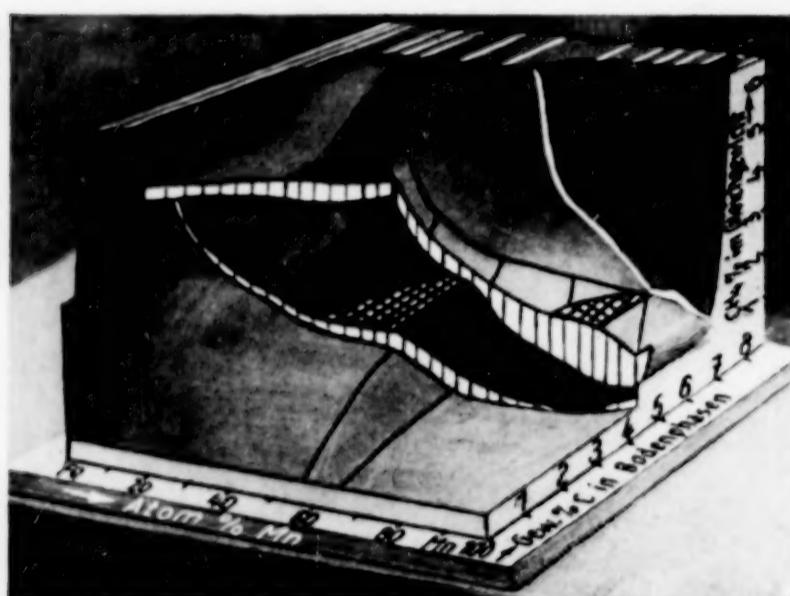


Abb. 4. Raumisotherme 800° des Gleichgewichtssystems Fe-Mn-C, bei Druck 760 mm
Koordinaten: z Lockerungsgrad des Kohlenstoffes in den Bodenphasen durch Prozent CH_4 in CH_4/H_2 -Gleichgewichtsatmosphäre; x Mn-Fe Verhältnis, Atomprozente Mn; y Gewichtsprozente C auf 100 Gewichtsteile Metall

Silhouetten in der richtigen Reihenfolge und in richtigem Abstand aufrecht und parallel zu einander auf ein Grundblech lötet, dessen Breite die x -Achse bildet. Dieses Skelett braucht nur mit einer plastischen Masse ausgefüllt und die Oberfläche geglättet zu werden. Die Gestalt der Raumisotherme zeigt Abb. 4. Um die Unterschiede kräftig hervortreten zu lassen, ist der Maßstab der C-Achse absichtlich groß gewählt worden.

Im Modell heben sich mehrere z. T. schroff gegeneinander abgesetzte Felder hervor, welche sich auch in der Projektion in die Grundebene erkennen lassen (Abb. 5).

Die Punkte dieser Grundebene geben die Zusammensetzung der ternären Legierungen an. Die stark ausgezogene Linie kennzeichnet alle Legierungen Fe-Mn-C, welche mit graphitischem Kohlenstoff in stabilem Gleichgewicht stehen. Die zugehörige Methankonzentration in einer Methan-Wasserstoffatmosphäre von 760 mm Druck beläuft sich auf $6,4\%\text{CH}_4$.

Diese Linie stellt die Tempergrenze dar, die Grenze bis zu welcher Kohlenstoff von den Legierungen stabil gebunden werden kann.

Die Aufnahmefähigkeit für ihn ist klein bei den eisenreichen Legierungen, den Manganstählen; sie geht dort bis zu 0,6% Kohlenstoff, welche bei einem Mangangehalt der Stähle von 6% erreicht wird. Zwischen 6 und 10% Mn steigt sie dann schroff an. Die Sättigung an Kohlenstoff hebt sich schnell auf 6% C, ohne sich bis

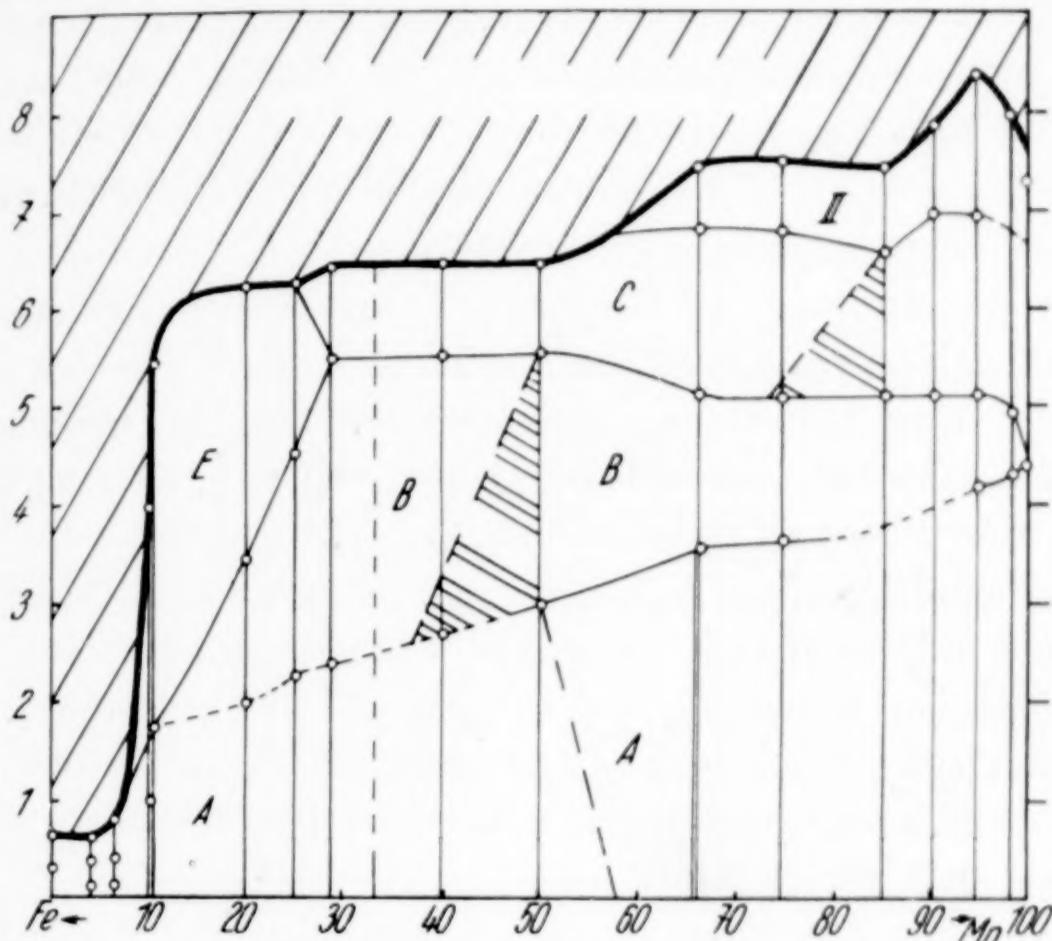


Abb. 5. Projektion der Raumisotherme 800° in die x , y -Ebene

x , Abszisse: Atomprozent Mn in Fe-Mn-Legierung

y , Ordinate: Gewichtsprozent C in Bodenphasen

zu einem Mangangehalt der Legierungen von 50% wesentlich zu ändern. Es folgt dann ein Anstieg bis zu einer Kohlungsgrenze von 7%; diese bleibt zwischen 66 und 80% Mn angenähert konstant, steigt dann aber weiter bis zu einem Maximum von 8,5% Kohlenstoff bei 95% Mangangehalt. Am Schluß sinkt sie wieder auf 7,3% C, die Kohlungsgrenze des reinen Mangans, zurück.

Im Raummodell schneidet die Temperebene mehrere schroff ansteigende Flächen, welche sich durch Abbrüche und Falten gegenüber einander und gegen die übrigen mit niederen Methankonzentrationen im Gleichgewicht stehenden Felder absetzen. In ihm heben sich bei den Legierungen mit mehr als 25% Mangan 4 Zonen heraus, welche wieder in Gebiete verschiedener Neigung gegliedert sind. Unterhalb 25 bis 10% Mangan grenzen drei dieser Zonenstücke an eine in die Modellecke gestellte Fläche.

Im Gebiet der Manganstähle, unter 10% Mangan, hat man schließlich noch drei kleinere Flächen; wahrscheinlich hat man es hier mit den verschiedenen Gruppen der Manganstähle zu tun. Bekanntlich hängt das Gefüge abgeschreckter Eisen-Mangan-Kohlenstofflegierungen von dem Mangan- und dem Kohlenstoffgehalt ab. Je nach Umständen erhält man austenitisches oder martensitisches Gefüge entsprechend Mischkristallphasen verschiedener Art, bei manganreichen Stählen das erstere, bei geringerem Mn-Gehalt das letztere. Bei ganz geringem Kohlenstoffgehalt stößt man auf α -Fe-Mn Mischkristalle bzw. perlitische Struktur.

Für die Deutung der Phasenverhältnisse der manganreichen ternären Legierungen reicht die Betrachtung der Projektion Abb. 5 nicht aus; man muß schon auf die räumliche Isotherme und ihr Relief zurückgreifen. Bekanntlich kann man aus der Neigung der Flächen wesentliche Schlüsse ziehen.

Horizontale Ebenen, Repräsentanten univarianter Gleichgewichte, treten uns in Zone *B* und *C* entgegen, zwischen den Mangangehalten 37,5—50,0% in *B* und 72,5—85,0% in *C*. Die geneigten Flächen entsprechen entweder bi- oder trivarianten Gleichgewichten, mit zwei bzw. mit einer einzigen Bodenphase. Besonders starke Neigungen finden wir bei den letzteren.

Metallographische und phasentheoretische Untersuchungen über unser System verdanken wir R. VOGEL¹⁾ und W. DÖRING. Insbesondere studierten sie die möglichen Phasenkombinationen bei den Isothermen 1050° und 20°. Letztere Temperatur interessiert für die bei 800° vorliegenden Verhältnisse wenig. Die Isotherme 1050° liegt um 250° höher als unsere, so daß eine Übereinstimmung nicht zu erwarten ist. Der Vergleich der beiden Projektionen in die *x-C*-Prozent-Ebene zeigt für 800° einen größeren Reichtum an Bodenphasen als für 1050°. So tritt in der letzteren das Feld *E* (Abb. 5) gar nicht in die Erscheinung. Eine Zonenteilung zeigen beide, die Zone höchster Kohlung (Zone *D*) konnte unter den Arbeitsbedingungen von R. VOGEL und W. DÖRING nicht auftreten; ihre Legierungen enthielten ja im Höchstfall nur 6,6% Kohlenstoff. Die Abschreckung der Proben liefert zudem die metastabilen Gleichgewichte, so daß die Tempergrenze, die Graphitabscheidung, die stabile Lage also, nicht beobachtbar war.

¹⁾ R. VOGEL u. W. DÖRING, Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1929), 339—346; 9 (1935), 247—252.

Das Auftreten der Zonen steht in deutlicher Beziehung zu den Gleichgewichts- und Phasenverhältnissen des Randgebietes Mn—C. Diese sind bei 800° und 1050° grundverschieden. Bei unserer Beobachtungstemperatur 800° haben wir zwei karbidische Phasen, die Mischphase mit $4,4\%$ Kohlenstoff, und den Manganzementit Mn_3C mit $6,79\%$ Kohlenstoff, welcher aber noch weiteren Kohlenstoff zu lösen vermag; erst bei $7,3\%$ wird die Graphitlage erreicht. Zum besseren Verständnis geben wir die Kohlungsisotherme 800° des Mangans aus der Untersuchung von R. SCHENCK und K. MEYER noch einmal in Abb. 6 wieder.

Aus ihr sind gleichzeitig die Verhältnisse beim System Fe—C zu ersehen.

Was das dritte Randsystem Fe—Mn angeht, so genügt die Angabe, daß γ -Eisen und β -Mangan, die bei 800° stabilen Metallmodifikationen, Mischkristalle bilden mit einer Mischungslücke, nach GAYLER¹⁾ zwischen 59 und 66, nach ÖHMANN²⁾ zwischen 60,1 und 65,3 Atom-% Mangan. Auch α -Eisenmischkristalle treten bei 800° auf, welche bei 4% Mangan mit den γ -Mischkristallen koexistieren. Sie haben für uns nur sekundäre Bedeutung.

Die Zone A unseres Modelles gliedert sich in verschiedene Gebiete. Von 10% Mangan bis 55% haben wir eine stark gewölbte Fläche, mit wachsender Kohlenstoffaufnahme kräftig ansteigend, in Richtung wachsenden Mangangehaltes aber abfallend; zwischen 55 und 65% Mangan liegt eine Böschung nach einem kaum geneigten Flächenstück, welches bis zum Rande (100% Mn) läuft.

Die Deutung dieser Verhältnisse ist nicht schwer. Die Schnittisothermen l bis q verlaufen im Raume A horizontal, genau wie

¹⁾ M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Julius Springer, Berlin 1936, S. 685.

²⁾ M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Julius Springer, Berlin 1936, S. 680.

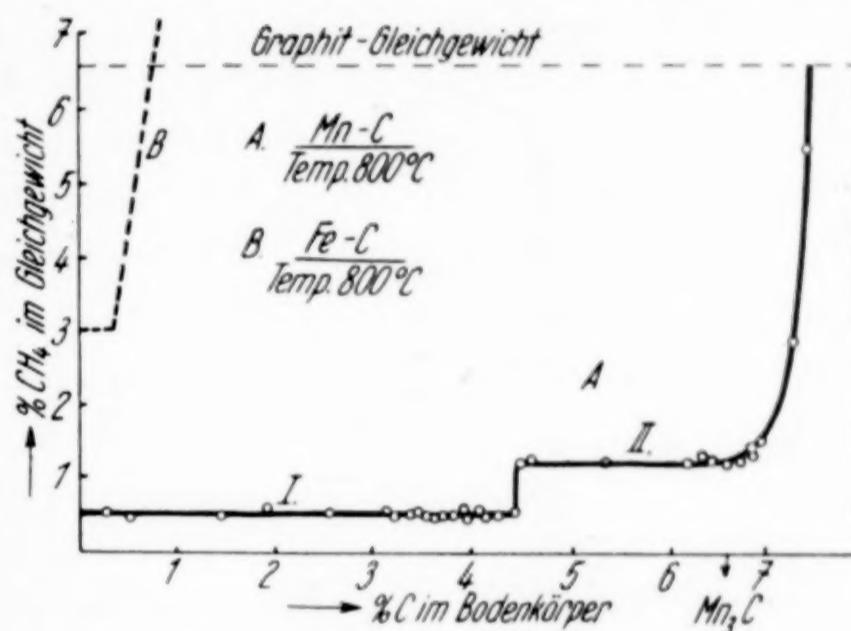


Abb. 6. Aufkohlungsisotherme 800° von reinem Mangan und reinem Eisen

Abszisse: Gewichtsprozent im Bodenkörper
Ordinate: Volumenprozent in CH_4/H_2 -Gemisch

die des reinen Mangans; ihre Höhenlage ist deutlich vom Eisengehalte abhängig, wenn auch die Differenzen nicht groß sind. In dem flachen Felde rechts der Böschung entsteht bei der herrschenden niederen Methankonzentration keine karbidische Phase; wir haben es lediglich mit eisenhaltigen β -Manganmischkristallen zu tun.

Die Zementierbarkeit beginnt erst, wenn γ -Eisen-Manganmischkristalle sich bilden können, also unterhalb 6 bzw. 65 Atom-% Mangan. Das wird möglich in dem Böschungsgebiete, in dem die kohlenstoffhaltige γ -Phase und die kohlearme oder gar freie β -Mangan-Eisenphase koexistieren. Nach der Seite fallender Mangankonzentrationen ist allein die γ -Phase existenzfähig. Das Gleichgewicht ist trivariant.

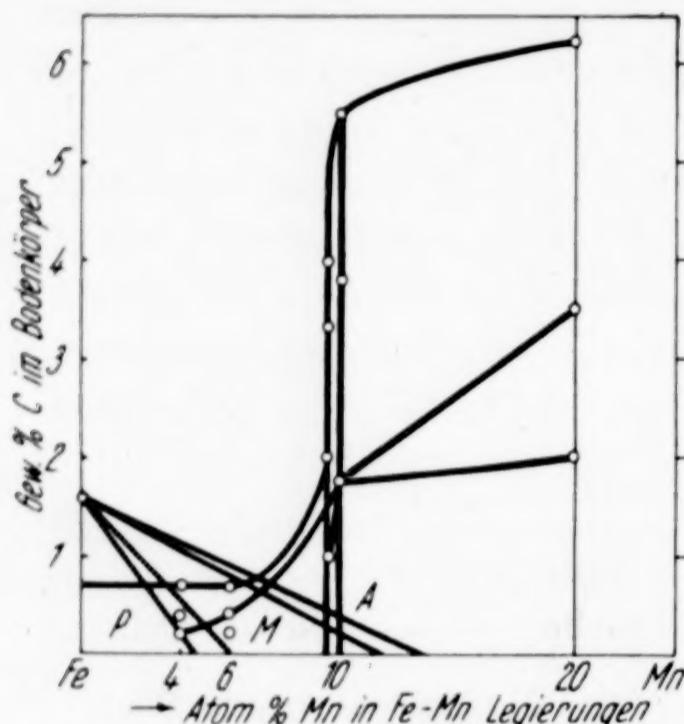
Bei diesen γ -Mischkristallen handelt es sich um Austenit. Es wird deutlich, wenn man den linken Teil des Grundrisses (Abb. 5), etwas vergrößert mit dem GUILLET'schen¹⁾ Schema der Manganstähle kombiniert (Abb. 7).

Man sieht dann, wie die Punkte der Isothermen c , d und e , soweit sie in A verlaufen, in das Austenitfeld fallen, während die der Isotherme b sich im Martensitfelde bewegen. Isotherme a trifft gerade eben noch die α -Phase des manganhaltigen Eisens.

Abb. 7. GUILLET's Schema der Manganstähle in die x, y -Projektion der Raumisotherme 800° eingetragen

- Feld A Gebiet der Stähle mit austenitischem Gefüge
- Feld M Gebiet der Stähle mit martensitischem Gefüge
- Feld P Gebiet der Stähle mit perlitischem Gefüge

Zone B setzt sich gegen A scharf ab, rechts durch eine Stufe, links durch eine Furche. Auch Zone B zerfällt in mehrere Gebiete, durch ihre Phasen und deren Kombinationen voneinander unterschieden. In die Augen fällt innerhalb von B eine horizontale Stufe, von der aus eine etwas wellige Fläche nach der Eisenseite ansteigt, nach der Manganseite abfällt. Fast sieht es so aus, als seien auch diese Gebiete noch feiner differenziert. Exaktes darüber hat sich nicht feststellen lassen. Wir wollen also vorläufig die fraglichen



¹⁾ L. GUILLET, Rev. Métallurg. 1 (1904), 263—283.

Felder als einheitlich ansehen, bis eine Feinuntersuchung tiefere Einblicke ermöglicht.

Die Grenzen der Zone *B* konvergieren nach der Manganseite. Die *A—B*-Grenze läuft direkt auf den Punkt des Manganrandes 4,4% zu, welcher der Zusammensetzung der niedrigen karbidischen Phase entspricht, während die *B—C*-Grenze sich über eine längere Strecke (zwischen 6 und 90% Mangan) auf der konstanten Höhe von 5% Kohlenstoff, und auf einer anderen zwischen 28 und 50% Mangan auf 5,5% Kohlenstoff hält. Zu einem Schneiden der beiden Grenzen kommt es nicht, bei 95% Mangan erst ist ein Absinken des Kohlenstoffwertes unter 5% festzustellen. Zwischen 50 und 67% liegt ein Übergangsgebiet.

Die karbidische Phase mit 4,4% C bei 800° ist eine Lösungsphase, denn ihre Kohlenstoffsättigung verschiebt sich mit der Temperatur. Eine Verschiebung kann natürlich auch bei dem Eintritt einer neuen Komponente in die Lösung, bei uns des Eisens, geschehen. In der Tat nimmt mit zunehmendem Eisengehalt der Kohlenstoffgehalt ab.

Die horizontale Stufe in Zone *B*, in Abb. 4 durch ein aufgelegtes helles Blättchen kenntlich gemacht, hat angenähert die Form eines Dreiecks; in seinem Bereich besteht ein univariantes Gleichgewicht mit 3 Bodenphasen. Die Ecken des Dreiecks sind, wie folgt, festgelegt:

- a) 100 Atome Metall (64 Fe + 36 Mn) dazu 12,0 Atome C
- b) 100 Atome Metall (50 Fe + 50 Mn) dazu 13,8 Atome C
- c) 100 Atome Metall (50 Fe + 50 Mn) dazu 25,3 Atome C

oder bezogen auf $\text{Fe} + \text{Mn} + \text{C} = 100$

- a) 57,15 Fe + 32,14 Mn + 10,71 C entsprechen $(\text{Fe}, \text{Mn})_{8,3} \text{C}$
- b) 43,98 Fe + 43,98 Mn + 12,04 C entsprechen $(\text{Fe}, \text{Mn})_{7,3} \text{C}$
- c) 39,94 Fe + 39,94 Mn + 20,02 C entsprechen $(\text{Fe}, \text{Mn})_{4,0} \text{C}$.

Die an die horizontale Stufe innerhalb Zone *B* angrenzenden Felder, sowohl das nach der Manganseite abfallende, wie das nach der Eisenseite ansteigende, entsprechen bivarianten Gleichgewichten mit je einem Phasenpaare. Wenn in der von der *A—B*-Grenze vorhandenen karbidischen Mischphase, wie es den Anschein hat, eine Entmischung eintritt, sind die Bedingungen für die Ausbildung eines univarianten Gleichgewichtes gegeben. Wir bezeichnen die kohlenstoffärmere, die zerfallende Phase mit μ — ihre Zerfallsprodukte zunächst mit μ_a und μ_b — die kohlenstoffreichere mit μ' . Dabei ist

allerdings sehr wahrscheinlich, daß μ_b mit γ identisch ist. Auf der Manganseite hätten wir dann die Koexistenz von μ_a und μ' , auf der Eisenseite von γ und μ' .

Ob der feinen Reliefänderung in der Zone *B* in der Nähe von Schnitt *g* (28,5 Atom-% Mn, 81,5 Fe) Phasenänderungen entsprechen oder nicht, kann nur durch eine röntgenographische Hilfsuntersuchung festgestellt werden.

Auch Zone *C*, mit charakteristischem Relief, ist durch einen Abbruch von Zone *B* geschieden. Auch tritt in der Nähe der Schnitte *l* und *m* eine horizontale Stufe auf. Der Abstieg liegt bei 85,5 Mn, 14,5 Fe. Die Lage des kleinen Dreieckfeldes ist in Abb. 4 ebenfalls durch ein aufgelegtes helles Blättchen gekennzeichnet. Die Zusammensetzung der Bodenphasen an den Dreiecken ist die folgende:

- a) 100 Atome Metall (27,0 Fe + 73,0 Mn) dazu 23,0 Atome C
 - b) 100 Atome Metall (14,5 Fe + 85,5 Mn) dazu 23,0 Atome C
 - c) 100 Atome Metall (14,5 Fe + 85,5 Mn) dazu 30,4 Atome C
- oder bezogen auf Fe + Mn + C = 100
- a) 20,95 Fe + 59,35 Mn + 18,70 C entsprechen $(Fe, Mn)_{4,34} C$
 - b) 40,65 Fe + 40,65 Mn + 18,70 C entsprechen $(Fe, Mn)_{4,34} C$
 - c) 38,35 Fe + 38,35 Mn + 23,30 C entsprechen $(Fe, Mn)_{3,2} C$.

Bei c) handelt es sich also um eine eisenhaltige Mangan-Zementitphase, bei a) und b) um Phasen, welche dem μ -Zuge angehören. Offenbar besteht in ihm eine Mischungslücke, so daß wir die beiden koexistenten Lösungen als μ'_a und μ'_b zu bezeichnen haben. Bei dem univarianten Gleichgewicht der horizontalen Stufe bestehen also nebeneinander Mn_3C (eisenhaltig) mit μ'_a und μ'_b .

An dieses Gebiet grenzen auf der Eisenseite das Koexistenzgebiet der Paare Mn_3C und μ'_a , und auf der Manganseite Mn_3C und μ'_b . Verfolgt man Zone *C* nach der Eisenseite bis zum Schnitt mit der Graphitebene, so sieht man, daß die Stabilitätsgrenze der Mangan-Eisen-Zementite bei einem atomaren Mischungsverhältnis 25 Mn:75 Fe erreicht wird. Manganärmer Zementite zerfallen bei 800° in Graphit und γ -Mischkristalle; sie können in unserem Raummodell und bei unserer Arbeitsweise nicht in Erscheinung treten. Ihr Existenzgebiet liegt oberhalb der Temperebene.

Nun ist auch die Deutung von Feld *E* leicht. Wir haben das Koexistenzgebiet von γ -Mischkristallen und manganreicher Zementitphase vor uns.

Der Manganzementit löst noch weiter Kohlenstoff, auch wenn er mit Eisen legiert ist, auf; zwischen den Isothermen *f* und *i* steigt

der Methangehalt der Gleichgewichtsatmosphäre mit der Zunahme weiteren Kohlenstoffes der Zementitphase schroff, fast senkrecht, an. Das Bild ändert sich bei Mangangehalten oberhalb 50%. Von da entsteht eine neue Karbidphase mit etwa 7,5% Kohlenstoff, deren Kohleaufnahmefähigkeit damit aber noch nicht abgeschlossen ist. Das Gebiet, in dem dieses Überkarbid mit Manganzementit koexistiert, liegt in der Zone D.

Das Maximum der Aufnahmefähigkeit für Kohlenstoff beobachten wir bei einem Mangankarbid mit 5% Eisenzusatz. Die Sättigung wird erst bei 8,5% Kohlenstoff erreicht. Vielleicht haben wir es mit der Verbindung Mn_5C_2 zu tun, welche dem früher von uns beobachteten Chromkarbid Cr_5C_2 entspricht. Im Raummodell sehen wir, wie sich bei der Legierung maximaler Kohlbarkeit eine senkrechte Furche ausgebildet hat, welche bei etwa 7% Kohlenstoffgehalt der Bodenphasen in die Horizontale umbiegt und sich durch die Zone C und B verfolgen läßt. Die Angreifbarkeit des gebundenen Kohlenstoffes durch Wasserstoff erreicht hier das Minimum für das gesamte System.

Die große chemische Festigkeit gerade der Legierungen von 95% Mangan mit Eisen und Kohlenstoff spricht sich auch in deren auffallender Beständigkeit gegenüber der Luft aus. Während reines Mangankarbid und die eisenreicheren Ferromangane sich beim Lagern schnell oxydieren, kann man Präparate der erwähnten stabilen Legierung längere Zeit ohne Veränderung aufbewahren.

Der besondere und charakteristische Teil der Raumisotherme 800° ist die Zone B, welche wie ein Einbruchsfeld in einer zusammenhängenden Oberfläche wirkt; ihr Auftreten wird dadurch verursacht, daß neben dem Zementit noch ein niedrigkekohltes Mangankarbid, welches durch Eisenaufnahme entmischt wird, vorhanden ist. Die dadurch gebildeten Phasen und deren heterogene Gleichgewichte sind es, welche im Bereich von B die Unterbrechung der $(Fe, Mn)_3C$ - γ -Gleichgewichte bewirken.

Damit sind die Hauptgebiete der Raumisotherme 800° des Systems Fe-Me-C im wesentlichen geklärt; an einem, wie man zugeben wird, recht kompliziertem Beispiel wurde die Brauchbarkeit der Methode, metallographische Fragestellungen durch systematische Aufkohlung von Metallpaaren mit Methan unter gleichzeitiger Bestimmung der Gasgleichgewichte über den Bodenphasen zu beantworten, geprüft und erwiesen.

Zusammenfassung

1. Aus 16 Einzelisothermen für die Aufkohlung verschiedener Eisen-Manganmischungen durch Methan wurde die Raumisotherme 800° des ternären Systems Mn-Fe-C konstruiert.

Diese bietet ein Bild der stabilen Gleichgewichtslagen, einschließlich der Bedingungen für das Auftreten des graphitischen Kohlenstoffes und weiter die quantitative Darstellung der Angreifbarkeit des gebundenen Kohlenstoffes durch Wasserstoff (Gasdruck 1 At.). Der metastabile eisenreiche Teil der Zementitphase tritt in ihr nicht in die Erscheinung.

2. Das Modell zeigt ein charakteristisches Relief. Außer dem Gebiete kleiner Mangangehalte (bis etwa 10% Mn), welches als „Stahlgebiet“ eine Sonderstellung einnimmt, hat man vier in Richtung der Kohlenstoffachse hintereinander liegende Zonen A, B, C und D zu unterscheiden, zu denen ein Eckfeld E, an B und C angrenzend, kommt.

3. Zone A zerfällt in 3 Felder. Unter der CH_4/H_2 Gleichgewichtsatmosphäre sind beständig

- a) auf der manganreichen Seite: β -Mangan und eine schwakkarbidische μ_a -Phase,
- b) auf der eisenreichen Seite: die γ -Fe-Mischkristallphase,
- c) zwischen den Außenfeldern: β -Mangan und γ -Eisenmischkristalle.

4. In der Mitte der Zone B liegt eine horizontale Stufe, einem univarianten Gleichgewichte der Bodenphasen μ_a , γ und μ' (μ -Phasen = Karbidlösungsphasen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, Auftreten von Mischungslücken) entsprechend.

Es schließen sich an

- a) auf der Eisenseite: ein bivariantes Gleichgewicht zwischen γ und μ'_b ,
- b) auf der Manganseite: zwischen μ_a und μ' .

5. Auch in Zone C liegt eine horizontale Stufe, ein univariantes Gleichgewicht repräsentierend, zwischen den Phasen μ'_a , μ'_b und Mn^3C (Fe-haltig).

Es grenzen an

- a) nach der Manganseite: das Phasenpaar μ'_a und Mn_3C , nach der Eisenseite: das Phasenpaar μ'_b und Mn_3C .

Mit zunehmendem Eisen wächst die Angreifbarkeit der Zementitkohlenstoffe durch Wasserstoff. -- Die Graphitabscheidungsgrenze liegt bei 25% Mangan in den Metallkomponenten.

Manganärmere Zementite zerfallen in Graphit und γ -Fe-Mischkristalle.

6. Zone D wird von dem Mangankarbid $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{C}$ und einer kohlereicherem Phase mit 7,4 Gew.-% C beherrscht.

Die Graphitabscheidungsgrenze für die letztere liegt bei 50% Mangan des Metallkomponentenpaars. Eisenreichere Legierungen zerfallen in Graphit und Zementit.

7. Ein Maximum der Zementierbarkeit zeigt die Legierung 95% Mn + 5% Fe; stabil vermag sie 8,4 Gew.-% Kohlenstoff zu binden.

Die Festigkeit ist besonders groß; die Legierung auch durch Luft wenig angreifbar und lagerfähig.

8. Im „Stahlgebiet“ zeigen die Einzelisothermen für verschiedene eisenreiche Mangan-Eisenmischungen beträchtliche Unterschiede. Bei 3,85% Mangan besteht der Kurvenzug der Kohlung aus zwei, bei 6,25% aus 3 Abschnitten. Bei 10% beobachtete man im Bereich bis zu 2% Kohlenstoffaufnahme einen stetigen Verlauf.

Marburg, Lahn, Staatliches Forschungsinstitut für Metallchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. September 1939.

Zur Oxydation des Goldes

Von P. A. THIESSEN und H. SCHÜTZA

Auf Grund physikalischer Untersuchungen und theoretischer Erwägungen ist man heute der Ansicht, daß sich auch die Edelmetalle wie Gold und Platin an der Luft mit einer Oxydschicht bedecken. Diese Oberflächenoxyde entstehen naturgemäß bei kompakten Metallstücken nur in äußerst geringen Mengen. Der Nachweis dieser Verbindungen gelingt daher nur mit sehr empfindlichen physikalischen Methoden wie Messung von Austrittsarbeiten, Änderungen des Reflexionsvermögens oder lichtelektrischen Effekten. Untersuchungen dieser Art über Edelmetalloxydationen sind von WHALLEY und RIDEAL¹⁾, CASSEL und GLÜCKAUF²⁾, OUELLET und RIDEAL³⁾, W. J. MÜLLER und E. LÖW⁴⁾ und anderen ausgeführt worden. Jedoch fehlen nicht Untersuchungen, die das Gegenteil beweisen. So bemerken z. B. TRONSTAD und HÖVERSTAD⁵⁾, daß sogar angeblich bei der Einwirkung von trockenem wie auch feuchtem Ozon bei Gold und Platinmetallen keine Reaktion festgestellt worden ist.

Diese widersprechenden Ergebnisse wie auch das Fehlen eines einfachen eindeutigen chemischen Nachweises der Oxydbildung von Gold an Luft ließen eine eingehendere Untersuchung als wünschenswert erscheinen. Von besonderem Interesse sind die Oberflächenverbindungen des Goldes für die elektrischen Doppelschichten seiner kolloidalen Lösungen.

Bei der Einwirkung von Ozon auf Gold ist der stärkste Effekt zu erwarten. Macht man zur ersten Orientierung die Annahme der

¹⁾ H. K. WHALLEY u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **140** (1933), 484.

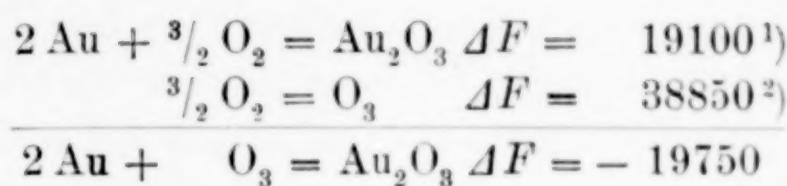
²⁾ H. CASSEL u. E. GLÜCKAUF, Z. physik. Chem. Abt. B **18** (1932), 347.

³⁾ C. OUELLET u. E. K. RIDEAL, J. chem. Physics **3** (1935), 150.

⁴⁾ W. J. MÜLLER u. E. LÖW, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935), 989.

⁵⁾ L. TRONSTAD u. T. HÖVERSTAD, Trans. Faraday Soc. **30** (1934), 1114.

Bildung von Au_2O_3 , so liegen die energetischen Verhältnisse folgendermaßen:



Hiernach würde also das Gleichgewicht bei der Bildung von Au_2O_3 aus Ozon weitestgehend auf der Oxydseite liegen, nicht dagegen bei der Bildung aus Sauerstoff. Befindet sich das Gold jedoch in sehr feiner Verteilung, so ergibt sich auch bei der Einwirkung von Sauerstoff eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Oxydbildung. Aus den bei höheren Temperaturen gemessenen Oberflächenspannungen des festen Goldes³⁾ erhält man durch Extrapolation einen Wert von etwa 1500 Dyn/cm bei Zimmertemperatur. Bei einem Mol Gold in Würfeln von 100 Å Kantenlänge wird dadurch die freie Energie um 2160 cal, bei 23 Å um 9500 cal erhöht. Bei der kleineren Kantenlänge wird für die Reaktion $2 \text{ Au} + \frac{3}{2} \text{ O}_2 = \text{Au}_2\text{O}_3 \Delta F = 0$, damit das Oxyd auch gegenüber O_2 stabil. Der Zerteilungsgrad hat also im Falle des Goldes infolge seiner großen Oberflächenspannung einen besonders starken Einfluß auf die Affinität. Streng genommen müßte auch auf den Zerteilungsgrad des entstehenden Au_2O_3 Rücksicht genommen werden, doch dürften keine wesentlichen Unterschiede im Ergebnis entstehen, da Au_2O_3 stets in sehr feiner (amorpher) Beschaffenheit auftritt. Zunächst wurde der Einfluß des Ozons auf Gold untersucht. Zur intensiveren Einwirkung des Ozons auf Gold erwies es sich als zweckmäßig, durch Zerstäuben im kondensierten Hochfrequenzfunken das Gold in feinverteiltem Zustand auf das Ozon einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke wurde in einem 250 ccm-Kolben eine Funkenstrecke mit Gold-elektroden unter Parallelschaltung einer Kapazität (mehrere Leidener Flaschen) an einen Funkeninduktor von etwa 12 cm Schlagweite gelegt. Während der Zerstäubung wurde Sauerstoff mit einem Gehalte von etwa 4% Ozon und einer Feuchtigkeit zwischen 2—10 mm Wasserdampfdruck durchgeleitet. Das feinverteilte, teilweise oxydierte Gold setzte sich teils an den Elektroden und den Kolbenwandungen, teils an einer Jenaer Glasfrittenplatte fest, durch die hindurch das

¹⁾ T. F. BUEHRER u. W. E. ROSEVEARE, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 1989.

²⁾ L. S. KASSEL, J. chem. Physics **1** (1933), 414.

³⁾ G. TAMMANN u. W. BÖHME, Ann. Phys. [5] **12** (1932), 820.

Gas mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt wurde. Das Reaktionsprodukt war eine tiefbraune, fast schwarze lockere Substanz, die bei Behandlung mit chlorfreier Salzsäure etwa 40% ihres Gewichts einbüßte. DEBYE-SCHERRER-Diagramme ergaben neben einer starken Allgemeinschwärzung lediglich Goldlinien, die bei einigen Produkten etwas verbreitert erschienen. Es wurde weiter versucht, mit Elektronenstrahlen von etwa 40 kV Beschleunigungsspannung eine Struktur nachzuweisen, doch ergab sich auch hier nur eine starke diffuse Streuung¹⁾. Auf einer Aufnahme waren auf der Platte ganz schwache Goldinterferenzen angedeutet. Nach diesen Befunden besteht das Reaktionsprodukt laut Röntgendiagramm aus einem kleinen Goldkern von etwa 10^{-5} bis 10^{-6} cm Durchmesser²⁾, der von einer elektronenoptisch amorphen Oxydschicht umgeben ist. Daß in keinem Fall eine kristallisierte Oxydschicht beobachtet wurde, erklärt sich aus dem geringen Kristallisierungsvermögen der Edelmetalloxyde³⁾.

Das bei der Zerstäubung nur in geringen Mengen entstehende Goldoxyd gestattete bisher keine quantitative Untersuchung. Beim Erhitzen einer kleinen Probe auf 150° entwickelte sich ein stark riechendes Gas, das Silberblech schwärzte und offenbar Ozon war. Durch Fällung hergestelltes Au(OH)_3 bzw. Au_2O_3 gaben beim Erhitzen kein Ozon. Ob es sich um eine Verbindung oder eine Adsorption von O_3 an Goldoxyd handelt, kann hiernach nicht entschieden werden. Diese Frage soll durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Nebenbei wurden weitere Versuche zur Erfassung kristallisierten Goldoxydes bzw. Hydroxydes gemacht. Es wurde aus Goldchlorid mit KOH gefälltes Goldhydroxyd in schwach alkalischer Lösung 14 Tage auf 95° erwärmt. Auch hier wurde weder direkt noch durch Erhitzen (zur Bildung von Au_2O_3) eine kristallisierte Verbindung erhalten. Auch alkalische bzw. saure Lösungen (mit etwas AuCl_3), die über Goldhydroxyd in dauerndem Kreislauf strichen, schieden an der entgegengesetzten Stelle des Rohres, die sich entweder auf höherer oder tieferer Temperatur als das Goldhydroxyd

¹⁾ Herrn Dr. SCHOON sei an dieser Stelle für die Elektronenbeugungsaufnahmen gedankt.

²⁾ D. BEISCHER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938), 375.

³⁾ A. WINKEL u. R. HAUL [Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938), 824] beobachteten bei der Oxydation von Eisenaerosolen in Sauerstoff unter bestimmten Bedingungen ebenfalls das Entstehen von amorphen Eisenoxyden.

befand, trotz Versuchsdauern bis zu 3 Monaten, keine kristallisierte Verbindung aus. Goldoxyd und Goldhydroxyd sind also schlecht kristallisierende Körper. Auch LUNDE¹⁾ erwähnt seine ergebnislosen Bemühungen zur Darstellung eines kristallisierten Au_2O_3 . Neuerdings glauben dagegen JOHNSTON und LELAND²⁾ ein gefälltes $\text{Au}(\text{OH})_3$ gefunden zu haben, das sich bei sehr starker Vergrößerung als optisch anisotrop erweist. Eine röntgenographische Untersuchung ist von ihnen jedoch nicht gemacht worden.

Zur Entscheidung der Frage der Oxydierbarkeit des Goldes durch atmosphärischen Sauerstoff und des Auffindens eines chemischen Nachweises für etwa gebildetes Oxyd war es nötig, eine möglichst große Reaktionsfläche zu schaffen. Hierzu wurde eine HAuCl_4 -Lösung mit einem geringen Überschuß von Na_2CO_3 -Lösung versetzt und eine halbe Stunde gekocht. Das abgeschiedene Goldhydroxyd wurde durch mehrmaliges Auswaschen mit destilliertem Wasser und Zentrifugieren vorgereinigt und anschließend 14 Tage elektrodialysiert. Das getrocknete Goldhydroxyd wurde dann bei 350° für 24 Stunden im H_2 -Strom reduziert. Ein Teil dieses Produktes, mit chlorfreier Salzsäure für 5 Minuten erhitzt, gab kein Goldchlorid. Wurde das Reduktionsprodukt für weitere 24 Stunden im O_2 -Strom auf etwa 450° erhitzt, darauf zur Entfernung von adsorbiertem Gas im Hochvakuum bei der gleichen Temperatur für mehrere Stunden gehalten und nach dem Abkühlen eine Probe mit HCl versetzt³⁾, so entstand nunmehr sofort eine deutliche Gelbfärbung, die sich beim Erhitzen noch wesentlich verstärkte. Hiernach bildet sich also bei der Behandlung genügend fein verteilten Goldes mit O_2 hinreichend Oxyd, um bequem nachgewiesen werden zu können. Die gleichen Ergebnisse, jedoch nicht so sicher, wurden auch bei tieferen Reduktions- bzw. Oxydationstemperaturen erhalten. Sank nämlich die Reduktions temperatur unter 300° , so wurde des öfteren mit HCl eine positive AuCl_3 -Reaktion erhalten, d. h. die Reduktion war nicht vollständig. Auch JOHNSTON und LELAND⁴⁾ beobachteten die teilweise große Widerstandsfähigkeit des Goldoxydes gegen Reduktion mit Wasserstoff.

¹⁾ G. LUNDE, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 345.

²⁾ H. L. JOHNSTON u. H. L. LELAND, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 1439.

³⁾ Nach BERZELIUS werden etwa vorhandene Goldoxyde durch HCl in Gold und Goldchlorid zersetzt, während elementares Gold von HCl nicht angegriffen wird.

⁴⁾ H. L. JOHNSTON u. H. L. LELAND, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 1439.

Das entstandene Oxyd gehört zu den Oberflächenoxyden, wie sie von VERWEY und DE BOER¹⁾ beschrieben worden sind. Die Adsorption von Sauerstoff an Gold ist schon von BENTON und ELGIN²⁾ untersucht worden. Diese Arbeiten ergaben, daß durch Reduktion mit Wasserstoff bei möglichst niedrigen Temperaturen aus dem Hydroxyd hergestelltes feinverteiltes Gold die Fähigkeit besitzt, mit steigender Temperatur wachsende Mengen Sauerstoff sehr fest zu adsorbieren. Es zeigte sich, daß 7,94 g Gold bei Zimmertemperatur etwa $0,1 \text{ cm}^3$, bei 98° 3,57 und bei 157° $5,73 \text{ cm}^3$ Sauerstoff so stark adsorbierten, daß er durch Abpumpen nicht wieder zu entfernen war. Der Sauerstoff wird also aktiviert adsorbiert³⁾, d. h. es bildet sich ein Oberflächenoxyd, das sich wie oben gezeigt leicht chemisch nachweisen läßt. Hiernach scheint sich Gold sogar bei Zimmertemperatur unter geeigneten Umständen mit Oberflächenoxyd zu bedecken. Im gleichen Sinne liegt der Befund von W. J. MÜLLER und E. Löw⁴⁾, die zeigten, daß Goldanoden, die längere Zeit an Luft gelegen haben, schneller passiviert werden als solche, die kurz vorher abgeätzt worden waren. Der Umfang der Oxydation ist stark von der Vorbehandlung des Metalls abhängig, da diese großen Einfluß auf die Zahl der aktiven Zentren hat. BENTON und ELGIN⁵⁾ teilen in einigen Kurven die Adsorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs an Gold bei mehreren Temperaturen mit, doch scheinen daraus die Werte zu einer eventuellen Berechnung der Aktivierungswärme nicht genügend genau hervor zu gehen.

Die oberflächliche Oxydation des Goldes ist auch vom kolloidchemischen Standpunkt sehr interessant. Die Frage, ob die Ladung der Goldteilchen in Au-Solen durch adsorbierte Ionen oder Oberflächenverbindungen hervorgerufen wird, dürfte im wesentlichen zugunsten der letzteren Auffassung entschieden sein⁶⁾. Es besteht nunmehr kein Zweifel, daß bei der Herstellung von Goldsolen nach BREDIG reaktionsfähige Partner schon im Lichtbogen vorhanden sind, die Verbindungen mit dem Gold eingehen. Über die später

¹⁾ E. J. W. VERWEY u. J. H. DE BOER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55** (1936), 675.

²⁾ A. F. BENTON u. J. C. ELGIN, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 2426.

³⁾ J. E. LENNARD JONES, Trans. Faraday Soc. **28** (1932), 341; H. S. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 578.

⁴⁾ W. J. MÜLLER u. E. Löw, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935), 989.

⁵⁾ A. F. BENTON u. J. C. ELGIN, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 2426.

⁶⁾ E. J. W. VERWEY u. J. H. DE BOER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55** (1936), 675.

im Solzustand wirksamen Oberflächenverbindungen ist damit nichts gesagt, da ein weiterer Umsatz der ursprünglich erzeugten Oberflächenverbindungen mit den in der Lösung jeweils vorhandenen Ionen sehr wahrscheinlich ist.

Bei der Kondensation aus dem molekulardispersen Zustand wird gewöhnlich ein Überschuß des Reduktionsmittels genommen, so daß eine restlose Reduktion des Metallsalzes eintreten sollte. Wird an bereits entstandenen kolloidalen Teilchen noch nicht reduziertes Metallsalz adsorbiert, so wird es in einen Zustand mit stark veränderten Bedingungen überführt. So z. B. kann die Adsorptionsenergie überschlägig berechnet werden nach $A = 11 \sqrt{T_{S_1} \cdot T_{S_2}}$ ¹⁾. Nimmt man für Gold den Siedepunkt von 3000° und für die Goldverbindung 700°, so resultieren daraus für A wenigstens 16000 cal, d. h. die Adsorptionsenergien erreichen eine erhebliche Größe. Eine erschwerte Reduktion des adsorbierten Goldsalzes ist verständlich. Aber gerade der letzte Fall zeigt, daß es hier schwer ist, einen scharfen Unterschied zwischen adsorbiert Goldverbindung und Oberflächenverbindung zu machen, da hier ein Übergang zwischen beiden leicht denkbar ist. Immerhin geben mikroanalytische Untersuchungen²⁾ an Koagulaten aus Goldhydrosolen, die durch Reduktion von Goldsalzen mit überschüssigem Reduktionsmittel gewonnen wurden, keinen Anhalt für das Vorliegen von Goldverbindungen an den Teilchen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß selbst bei Substanzen wie Gold die Ladung der Solteilchen bei bestimmten Herstellungsarten, z. B. Zerstäubung im Lichtbogen, sicher zu einem erheblichen Anteil auf Oberflächenverbindungen zurückzuführen ist.

Zusammenfassung

1. Durch Funkenzerstäubung von Gold in ozonhaltigem Sauerstoff wurde ein braunschwarzes Oxydationsprodukt erhalten, das neben elementarem Gold etwa 40% eines Goldoxydes enthält. Beim schnellen Erhitzen wird bei 150° Ozonentwicklung festgestellt. Das Goldoxyd ist elektronenamorph.

2. Das durch Reduktion mit Wasserstoff bei 350° aus Goldoxyd erhaltene feinverteilte Gold oxydiert sich bei 450° in Sauerstoff in

¹⁾ A. EUCKEN, Chemische Physik (1930), 483.

²⁾ WO. PAULI, Kolloid-Beih. 17, 9—12; P. A. THIESSEN, Mikrochemie 1 (1924), 1.

einem Umfange, daß das entstandene Oberflächenoxyd durch Ablösen leicht nachweisbar ist.

3. Hiernach steht der Auffassung der Bildung elektrischer Doppelschichten durch Oberflächenverbindungen bei elektrisch zerstäubten Goldsolen nichts im Wege. Die Ergebnisse von früheren Untersuchungen, die gegen das Vorliegen von Oberflächenoxyden bei durch Reduktion gewonnenen kolloidalen Goldteilchen sprachen, werden durch die hier mitgeteilten Erfahrungen nicht entkräftet.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Mitteln gedankt.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1939.

Bestimmung von molekularen Siedepunktserhöhungen anorganischer und organischer Verbindungen in wasserfreier Flußsäure

(Wasser, Deuteriumoxyd, Kaliumsulfat, Kaliumperchlorat,
Phenole, Ketone, Äther)¹⁾

Von KARL FREDENHAGEN und HELMUT FREDENHAGEN

Mit 10 Abbildungen im Text

Versuchsanordnung

Zur Messung von Siedepunktserhöhungen in wasserfreier Flußsäure wurde mit geringen Änderungen dasselbe Gefäß aus Goldplatinlegierung benutzt, mit dem G. CADENBACH die ersten derartigen

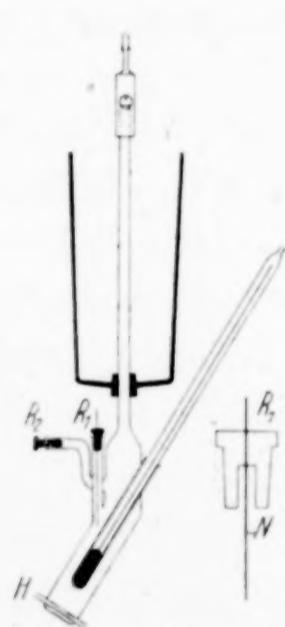


Abb. 1. Siedegefäß mit Kühler,
Tropfpiptette und Thermometer
(R_1 Sintertonerdestopfen, N Niveaudraht, R_2 Zuleitungsrohr, H Heizwasserdurchführung)

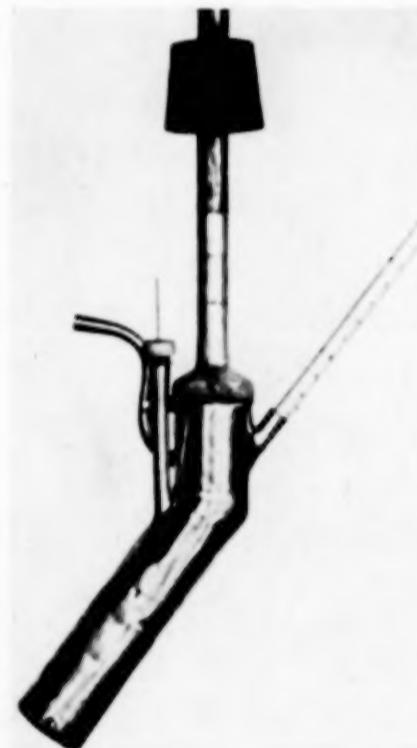


Abb. 2. Ansicht des Siedegefäßes
 $\frac{1}{5}$ natürl. Größe

Messungen durchgeführt hat und das an anderer Stelle bereits beschrieben ist^{2, 3)}. An dem Gefäß (Abb. 1 und 2) wurde in der gleichen

¹⁾ Die Messungen der Phenole und der Ketone wurden von ELISABETH KERCK, die Messungen der Äther von WERNER BEHRENDT ausgeführt.

²⁾ G. CADENBACH, Diss. Greifswald 1931.

³⁾ KARL FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Z. physik. Chem. Abt. A 164 (1933), 201.

Weise wie bei der früher beschriebenen Leitfähigkeitsapparatur¹⁾ zusätzlich ein durch einen Sintertonerdestopfen (R_1) verschlossener Stutzen²⁾ angebracht, der einen isoliert und gasdicht durchgeföhrten Niveaudraht aus Platin enthält. Um die notwendige Isolation des Drahtes gegen Kriechströme zu erreichen, ist der Stopfen nach innen ausgekehlt (Abb. 1a). Zwischen Gefäß und Platindraht wird eine Wechselstromquelle mit einem Anzeigegerät (Klingel oder Lautsprecher) gelegt, deren Ertönen die Füllung des Apparates anzeigen.

Gereinigter, wasserfreier Fluorwasserstoff in Stahlbomben wurde uns von der I. G. Farbenindustrie freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Aus ihnen wurde die Flußsäure mit Hilfe einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Silberkapillare zum jeweiligen Gebrauch abdestilliert. Da die Destillationsgeschwindigkeit in starkem Maße von der Temperatur der Stahlflasche abhängt, wurde um die Flasche ein breites Kupferband mit angelöteter Kupferhülse zur Aufnahme eines Thermometers gelegt, das auf diese Weise in gutem Wärmekontakt mit der Flasche steht und deren Temperatur anzeigt. Mit Hilfe einer geeigneten Heizvorrichtung kann so die Vorratsbombe auf der gewünschten Temperatur (etwa 23°) gehalten werden.

Arbeitsweise

Die Hauptschwierigkeit beim Arbeiten mit Flußsäure besteht im Fernhalten von Feuchtigkeit, da Wasser sich äußerst heftig in Flußsäure löst und schon in geringer Menge unkontrollierbare Fehler gibt. Um die äußerst hartnäckig an den Wandungen anhaftenden letzten Wasserhäutchen zu beseitigen, wurde deshalb das Siedegefäß vor jedem Versuch unter Durchleiten getrockneter Luft kräftig über dem Bunsenbrenner erhitzt³⁾. Ein sehr weitgehender Ausschluß von

¹⁾ KARL FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Z. physik. Chem. Abt. A 146 (1930), 245.

²⁾ Sintertonerdestopfen wurden an Stelle der früher benutzten Schwefelstopfen verwendet, da ihre Haltbarkeit und die Isolation gegen Kriechströme wesentlich besser ist.

³⁾ Bei Kupferapparaturen ist eine derartige einfache und bequeme Trocknung nicht möglich, da sich hierbei leicht Kupferoxyd bildet, das mit Fluorwasserstoff unter Bildung von Wasser reagiert. Außerdem wird Kupfer immer etwas von Flußsäure angegriffen. Kupferapparaturen dürften daher nach unserer Ansicht für genaue Messungen nicht anwendbar sein. W. KLATT [Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937), 307] berichtet zwar über Versuche mit einer Kupferapparatur, aber er gibt keine Angaben über den Siedepunkt und damit über die Reinheit des Fluorwasserstoffes, den er in seiner Apparatur erhalten konnte.

Luftfeuchtigkeit wurde durch Arbeiten in einer von der Atmosphäre fast völlig abgeschlossenen Apparatur erreicht. Ein Niveaudraht (N) gestattet es, die Füllung des Gefäßes nach Ansetzen an die Abzapfkapillare in einem Gang und mit stets gleicher Menge durchzuführen. Sofort nach der Abnahme des Gefäßes wurde das Einleitrohr mit einem Goldplatinstopfen (R_2) verschlossen und durch eine darüber geschobene Gummimuffe vollständig abgedichtet. Die genaue Menge Fluorwasserstoff wurde durch Wägung auf einer feinen Tarierwaage auf 0,1 g genau bestimmt. Sodann wurde der Kühler aufgesetzt und mit Eis-Kochsalz gefüllt, über ein mit Kaliumfluorid gefülltes Absorptionsrohr Druckausgleich mit der Atmosphäre hergestellt und nach Anstellen des 40—50° heißen Heizwassers (H) der Siedepunkt bestimmt. Nach Ablesen des Barometerstandes und Anbringung einer Korrektur für die überstehende Flüssigkeitssäule wurde der Siedepunkt mit der Dampfdruckkurve des reinen Fluorwasserstoffs¹⁾ verglichen. Die Abweichung betrug etwa $\pm 0,03^\circ$, was als hinreichende Übereinstimmung anzusehen ist. Das Thermometer war in Hundertstelgrade geteilt und gestattete es, Tausendstelgrade zu schätzen. Der Ablesefehler betrug bei 0,05 molaren Lösungen etwa $\pm 1\%$ und ist bei höheren Konzentrationen ganz zu vernachlässigen.

Jede Meßreihe der im folgenden angeführten Stoffe wurde 2—3 mal durchgeführt und graphisch gemittelt. Die Übereinstimmung der verschiedenen Kurven war durchweg gut. Zur Berechnung des Dissoziationsgrades wurde als Wert für die ebullioskopische Konstante $1,90^\circ$ eingesetzt²⁾.

Zugabeverfahren

Feste Substanzen wurden wie bisher in Pastillenform durch den Kühler eingeworfen. Bei Flüssigkeiten wurde jedoch von dem Einführen mit Hilfe kleiner Gold-Platin-Eimerchen abgegangen, weil beim Hinablassen der Eimer leicht an der Kühlerwandung kondensiertes Wasser mitgerissen wurde und beim Hochziehen stets ein schwer in Rechnung zu setzender Bruchteil der Lösung entfernt wurde. Die Flüssigkeiten wurden statt dessen mit Hilfe einer Tropfpipette (Abb. 3) direkt durch das hierzu genau eingelötete



Abb. 3. Tropfpipette mit Pipettenhalter und Vorratskörbchen

¹⁾ KARL FREDENHAGEN, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933), 210.

²⁾ KARL FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Z. physik. Chem. Abt. A **164** (1933), 201.

Kühlerrohr getropft. Die Pipette wurde dabei durch einen auf den Kühler aufgesetzten kupfernen Pipettenhalter fixiert. Sie besaß hierzu einen Schliff, der einerseits zu dem Pipettenhalter, andererseits zu einem Kölbchen mit der zuzugebenden Flüssigkeit paßte. Tropfpipette und Kölbchen wurden zusammen auf der Analysenwaage vor und nach jeder Zugabe abgewogen. Das Verfahren erfordert genaues Einloten und langsames Zutropfen, erwies sich aber bei einiger Übung der Eimermethode als wesentlich überlegen.

I. Anorganische Verbindungen

H₂O-D₂O. Mit besonderer Sorgfalt wurden die Siedepunkts erhöhungen von Wasser gemessen, um einerseits die früher gemessenen

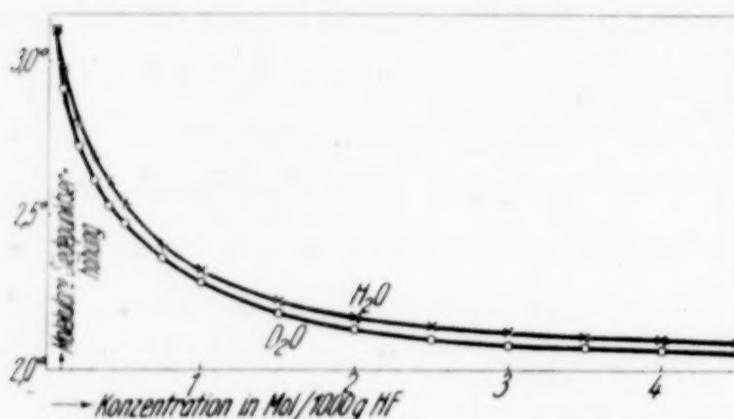


Abb. 4. Molekulare Siedepunktserhöhungen von H₂O und D₂O in [HF]

Werte nachzuprüfen und nach höheren Konzentrationen hin zu erweitern, andererseits die Differenz gegenüber der Kurve von Deuteriumoxyd zu bestimmen. Die erhaltenen Werte (Abb. 4 und Tabelle 1) liegen, vor allem bei höheren Konzentrationen, etwas tiefer

Tabelle 1

Molekulare Siedepunktserhöhungen, Dissoziationsgrade und Dissoziationskonstanten von H₂O und D₂O in HF

Konzentr. g Mol 1000 g HF	Molek. Siedep.- Erhöhung in °		Fehler- grenze in °	Diss.- Grad in % H ₂ O	Diss.- Konst. H ₂ O	Diss.- Grad in % D ₂ O	Diss.- Konst. D ₂ O
	H ₂ O	D ₂ O					
0,05	3,10	3,10	± 0,10	63,1	0,0540	63,1	0,0540
0,1	2,97	2,91	0,08	56,3	0,0725	53,2	0,0605
0,2	2,80	2,72	0,06	47,3	0,0849	43,2	0,0656
0,3	2,69	2,61	0,04	41,6	0,0889	37,4	0,0621
0,4	2,61	2,53	0,02	37,3	0,0888	33,2	0,0660
0,5	2,54	2,47		33,7	0,0857	30,0	0,0642
0,75	2,40	2,36		26,3	0,0703	24,2	0,0579
1,00	2,32	2,28		22,1	0,0627	20,0	0,0500
1,5	2,22	2,18		16,8	0,0509	14,7	0,0380
2,0	2,17	2,13	0,01	14,2	0,0470	12,1	0,0333
2,5	2,14	2,10		12,7	0,0462	10,5	0,0308
3,0	2,12	2,08		11,6	0,0457	9,5	0,0299
3,5	2,10	2,07		10,6	0,0440	9,0	0,0311
4,0	2,095	2,06		10,3	0,0473	8,5	0,0316
4,5	2,09	2,055		10,0	0,0500	8,2	0,0329
				Mittel	0,0626		0,0472

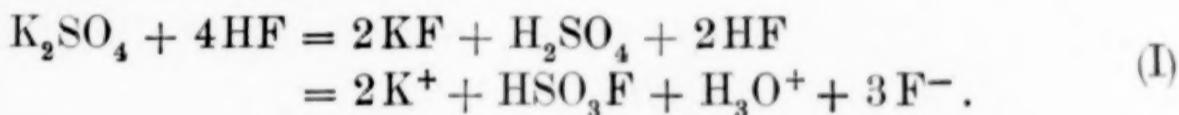
als die früheren Messungen¹⁾, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß durch die Einführung des Wassers mit Hilfe kleiner Eimerchen, wie sie früher gehandhabt wurde, stets etwas Wasser mitgerissen und dadurch eine größere Siedepunktserhöhung vorgetäuscht wurde. In Tabelle 1 sind die gemittelten Werte für die molaren Siedepunktserhöhungen von H_2O und D_2O gegenübergestellt und die aus den Streugrenzen der Meßpunkte ermittelten Fehlergrenzen angegeben. In Spalte 5 bis 8 wurden außerdem die Dissoziationsgrade und die Dissoziationskonstanten berechnet.

Wie zu erwarten, liegen die Werte von Wasser und Deuteriumoxyd im Anfang zusammen und unterscheiden sich auch bei höheren Konzentrationen nur wenig, da die Austauschreaktion



eintritt. Aus diesem Grunde haben auch die angegebenen Werte für D_2O nur relative Bedeutung.

Kaliumsulfat. Von besonderem Interesse waren die Siedepunkts erhöhungen von Kaliumsulfat im Hinblick auf den Molekularzustand von Sulfaten in HF. In früheren Arbeiten^{2, 3)} wurde die Leitfähigkeit von K_2SO_4 -Lösungen gemessen, die beweist, daß in der Lösung mehr als vier leitende Teilchen vorhanden sind. Zur Erklärung wurde folgender Reaktionsverlauf angenommen:



Da Silberionen in einer Lösung von Sulfaten in Fluorwasserstoff Fällungen von Silbersulfat ergeben, muß außerdem die Existenz von Sulfationen in wahrscheinlich sehr geringer Konzentration angenommen werden.



Nach Gleichung (I) wären sieben, nach Gleichung (II), die, wie die Leitfähigkeitsmessungen bewiesen haben, nur untergeordnete Bedeutung hat, drei osmotisch wirksame Teilchen in der Lösung vorhanden. Die gemessenen molaren Siedepunktserhöhungen (Abb. 5 und Tabelle 2) zeigen, daß mindestens 6 Teilchen wirksam

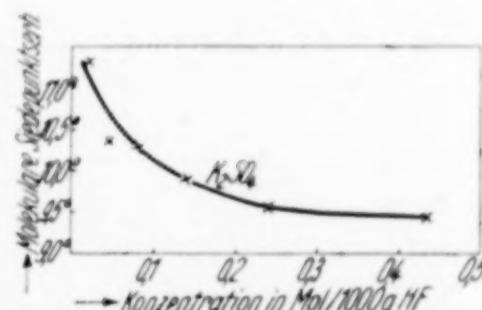


Abb. 5. Molekulare Siedepunktserhöhungen von K_2SO_4 in [HF]

¹⁾ G. CADENBACH, Diss. Greifswald 1931.

²⁾ KARL FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Z. physik. Chem. Abt. A 146 (1930), 245.

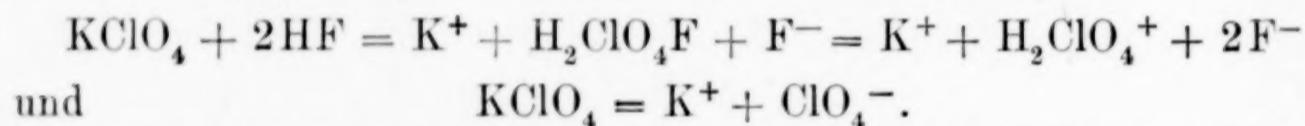
³⁾ HELMUT FREDENHAGEN, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 23.

sind. Durch Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten und des Dissoziationsgrades würde die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den durch Gleichung (I) geforderten noch wesentlich besser werden, doch sind leider beide unbekannt. Die Übereinstimmung genügt aber, um zu beweisen, daß die Reaktion im wesentlichen nach Gleichung (I) verläuft. Im Gleichgewicht dazu muß Gleichung (II) stehen, da sonst die erhaltenen Fällungen unverständlich wären.

Tabelle 2
Kaliumsulfat

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Scheinbare Molekelzahl
0,0203	11,28	5,85
0,0447	10,36	5,37
0,0831	10,30	5,34
0,1410	9,91	5,13
0,2414	9,57	4,95
0,436	9,47	4,90

Kaliumperchlorat. Die Siedepunktserhöhungen von Kaliumperchlorat wurden erneut mit großer Sorgfalt durchgeführt (Tabelle 3) und ergaben eine Bestätigung der früheren Messungen. Die Vorgänge in der Lösung entsprechen den folgenden Gleichungen:



Bezüglich der näheren Diskussion sei auf eine kürzlich erschienene Arbeit verwiesen¹⁾.

Tabelle 3
Kaliumperchlorat

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,039	5,15	> 100	2,7
0,109	4,54	> 100	2,4
0,231	4,18	> 100	2,2
0,381	3,86	> 100	2,0
0,716	3,40	79	1,8

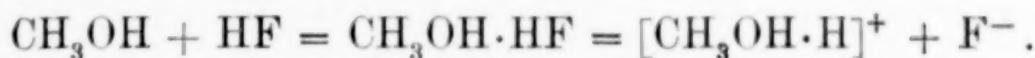
II. Organische Verbindungen

Untersuchungen über das Verhalten organischer Verbindungen in Fluorwasserstoff wurden im hiesigen Institut bereits in großer Zahl ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den

¹⁾ HELMUT FREDENHAGEN, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 29.

nachstehend angeführten Arbeiten^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)} niedergelegt. Die Arbeiten^{6, 7)} wurden von W. KLATT veröffentlicht und enthalten die Ergebnisse seiner hier durchgeführten Dissertation.

Als Ergebnis der ausgeführten Untersuchungen über die Siedepunktserhöhungen und die Leitfähigkeiten organischer Verbindungen in Flußsäure hat sich ergeben, daß bei ihrer Auflösung zunächst eine Anlagerung von HF erfolgt, und daß diese Anlagerungsverbindung in ein komplexes organisches Kation und ein Fluor-Anion zerfällt, wofür folgendes Beispiel gegeben sei:



Diese Formulierung, die bereits eingehend begründet wurde⁴⁾, ist die einzige mögliche Erklärung, wenn man berücksichtigt, daß in leitenden Lösungen organischer Stoffe in HF als Anion stets nur das Fluorion vorkommt. In Fällen, wo keine Dissoziation stattfindet, bleibt natürlich noch die Möglichkeit der einfachen Auflösung ohne Anlagerung. In einer Reihe von Fällen ergaben sich bei den Versuchen größere scheinbare Molekelzahlen als 2. In diesen Fällen reicht die obige Formulierung nicht aus. Denkbar wäre mehrfache Anlagerung von HF und Dissoziation entsprechend den zwei- und mehrbasischen Säuren oder auch eine reversible Aufspaltung in mehrere Bruchstücke. Hier sind weitere Untersuchungen nötig, um zu einer Entscheidung zu kommen.

In den folgenden Tabellen wurden die Dissoziationsgrade und Molekelzahlen ohne Berücksichtigung der unbekannten Aktivitätskoefizienten nach den Gleichungen

$$\alpha = 100 \cdot \frac{K_L - K_e}{K_e} \quad \text{und} \quad M = \frac{K_L}{K_e} \quad \text{berechnet.}$$

K_L = Molekulare Siedepunktserhöhung der Lösung.

K_e = Ebulloskopische Konstante.

¹⁾ KARL FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Z. physik. Chem. Abt. A **146** (1930), 245.

²⁾ KARL FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37** (1931), 684.

³⁾ G. CADENBACH, Diss. Greifswald 1931.

⁴⁾ KARL FREDENHAGEN, Z. physik. Chem. Abt. A **164** (1933), 176.

⁵⁾ KARL FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Z. physik. Chem. Abt. A **164** (1933), 201.

⁶⁾ W. KLATT, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935), 225, 289; Z. physik. Chem. Abt. A. **173** (1935), 115.

⁷⁾ W. KLATT, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937), 307.

Diesen Werten kommt zunächst nur eine vergleichende Bedeutung zu, doch sei darauf hingewiesen, daß die aus Leitfähigkeitsmessungen errechneten Dissoziationsgrade im allgemeinen mit den aus den Siedepunktserhöhungen bestimmten übereinstimmen, und zwar in ähnlicher Weise, wie dies bei wäßrigen Lösungen der Fall ist.

Dioxybenzole. Die Siedepunktserhöhungen der Dioxybenzole wurden wegen ihres besonderen Verhaltens erneut¹⁾ gemessen. Dabei wurden die in den Tabellen 4—6 und der Abb. 6 enthaltenen Werte erhalten.

Tabelle 4
Brenzkatechin

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,023	2,09	10	1,1
0,096	2,03	7	1,1
0,273	1,85	—	1
0,598	1,72	—	0,9
1,017	1,60	—	0,8
1,345	1,51	—	0,8

Tabelle 5
Resorzin

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,035	3,76	98	2,0
0,162	3,75	97	2,0
0,277	3,71	95	1,9
0,557	3,70	95	1,9
0,761	3,74	97	2,0
0,984	3,86	> 100	2,0
1,210	3,96	> 100	2,1

Tabelle 6
Hydrochinon

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,042	2,04	7	1,1
0,142	2,02	6	1,1
0,300	1,89	0	1
0,597	1,75	—	0,9
0,956	1,67	—	0,9
1,270	1,63	—	0,9

¹⁾ W. KLATT, Diss. Greifswald 1932.

Von den drei Dioxybenzolen ergeben Brenzkatechin und Hydrochinon molare Siedepunktserhöhungen, die nahe der ebullioskopischen Konstante liegen, d. h. es findet nur sehr geringe Dissoziation statt, wohingegen Resorzin Dissoziationsgrade von annähernd 100% ergibt. Auch der Kurvenverlauf des Resorzins weicht vom normalen Verhalten ab, da mit zunehmender Konzentration die molekularen Siedepunktserhöhungen zunehmen, was vielleicht auf eine erst bei höherer Konzentration einsetzende Reaktion schließen lässt. Der Anstieg der Kurve wird indessen vielfach beobachtet, auch wenn nachweislich keine Reaktion stattfindet.

Außer den Siedepunkts erhöhungen wurden in Quarzkölbchen eine Reihe qualitativer Versuche durchgeführt, die Aufschluß geben sollten, wie sich die betreffende Substanz in Fluorwasserstoff löst, ob die Lösung gefärbt ist und ob der gelöste Stoff unverändert zurückgewonnen werden kann.

Es wurden entsprechende Mengen der einzelnen Stoffe in gleichen Mengen Flußsäure gelöst. Nach teilweisem Abdampfen des Fluorwasserstoffs wurde die Lösung in absoluten Äther gegossen, mit Kalziumkarbonat die restliche Flußsäure gefällt und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat entwässert. Schließlich wurde der Äther verdampft und der zurückbleibende Stoff mittels Schmelzpunktsbestimmung (Mischschmelzpunkt) und an Hand einiger charakteristischer Reaktionen auf seine Identität mit der Ausgangssubstanz geprüft. Die Versuche ergaben folgendes:

Brenzkatechin löste sich gut mit schwachgelblicher Farbe. Der Schmelzpunkt des wiedergewonnenen Stoffes (104° gegen 105° der Ausgangssubstanz) und die ausgeführten Identitätsreaktionen beweisen, daß Brenzkatechin unverändert aus der Lösung zurückgewonnen werden kann.

Resorzin löste sich gut mit gelblicher Farbe. Die Lösung trübte sich jedoch bei längerem Stehen. Nach Verdampfen des Äthers verblieb eine orangegelbe, kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 95° (Resorzin 111°). Das Produkt reduzierte ammoniakalische

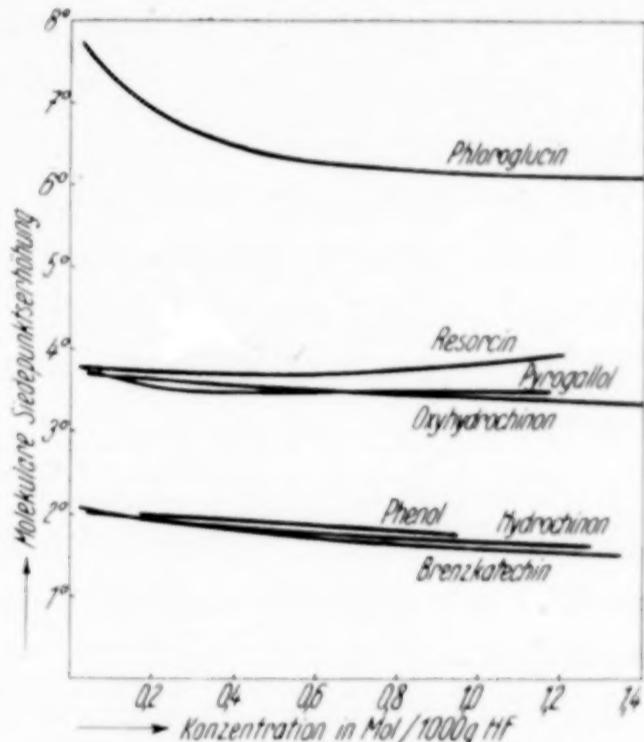


Abb. 6. Molekulare Siedepunkts erhöhungen der Phenole in [HF]

Silberlösung in der Wärme, färbte sich jedoch im Gegensatz zu Resorzin mit Ammoniak bereits braun. Mit Ferrichloridlösung entstand eine bräunliche Färbung, während reines Resorzin Violettfärbung ergibt. Mit Bleiazetat trat erwartungsgemäß keine Fällung auf. Das zurückgewonnene Produkt ließ sich nicht umkristallisieren. Genaue Übereinstimmung mit der Ausgangssubstanz konnte also nicht erreicht werden.

Hydrochinon löst sich farblos. Die aus dem Ätherauszug gewonnenen Kristallnadeln schmolzen bei 169—170° (Hydrochinon 171°) und zeigten die Hydrochinonreaktionen.

Diese qualitativen Versuche zeigen, daß Brenzkatechin und Hydrochinon sicher unverändert aus der Lösung zurückgewonnen werden können, während dies für Resorzin nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Das Resorzin nimmt also sowohl hinsichtlich seiner Siedepunktserhöhung als auch in seinem sonstigen Verhalten gegen Flußsäure eine Sonderstellung unter den Dioxybenzolen ein.

Trioxybenzole. Im Anschluß an die Dioxybenzole wurden die 3 Trioxybenzole Pyrogallol, Phlorogluzin und Oxyhydrochinon untersucht. Die gefundenen Werte sind in den Tabellen 7—9 und Abb. 6 enthalten.

Tabelle 7
Pyrogallol

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,021	3,80	100	2,0
0,058	3,68	94	1,9
0,152	3,57	88	1,9
0,364	3,48	83	1,8
0,713	3,46	82	1,8
1,170	3,49	84	1,8

Tabelle 8
Phlorogluzin

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,028	7,70	> 100	4,0
0,132	7,24	> 100	3,8
0,485	6,34	> 100	3,3
0,940	6,15	> 100	3,2
1,415	6,08	> 100	3,2

Tabelle 9
Oxyhydrochinon

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,040	3,70	95	1,9
0,093	3,68	94	1,9
0,272	3,68	94	1,9
0,562	3,51	85	1,8
1,090	3,37	77	1,8
1,660	3,34	76	1,8

Die Trioxybenzole Pyrogallol und Oxyhydrochinon ergeben Molzahlen von etwa 2, was auf weitgehende Dissoziation hindeutet, während das Phlorogluzin wesentlich höhere Molzahlen bis zum doppelten Betrage aufweist. Alle drei Trioxybenzole waren gut in Flußsäure löslich. Beim Phlorogluzin war das Einbringen der Substanz von Zischen und großer Dampfentwicklung begleitet, was auf eine große positive Lösungswärme oder eine Reaktion schließen lässt. Da jedoch die Ausgangssubstanzen aller drei Stoffe eindeutig wieder aus der Lösung nach dem bei den Dioxybenzolen beschriebenen Verfahren zurückgewonnen werden konnten und eine reversible Aufspaltung uns äußerst unwahrscheinlich erscheint, so kann es sich auch beim Phlorogluzin nur um eine Anlagerungsverbindung des Fluorwasserstoffs an das Phlorogluzin handeln. Die Lösungen von Pyrogallol und Phlorogluzin waren schwach gelb gefärbt, während das Oxyhydrochinon eine intensiv rotviolette Färbung zeigte.

Überblick über die Oxybenzole

Stellt man die Messungen über die Oxybenzole zusammen, so kann man drei Gruppen unterscheiden. Zur ersten Gruppe gehören Phenol^{1,2)}, Brenzkatechin und Hydrochinon, deren Lösungen in Flußsäure alle drei sehr geringe Dissoziationsgrade aufweisen, im Gegensatz zu den aliphatischen Alkoholen, die alle weitgehend dissoziiert sind. Die zweite Gruppe wird von Resorzin, Pyrogallol und Oxyhydrochinon gebildet und zeigt außerordentlich hohe Dissoziationsgrade. Die in der Lösung vorhandenen scheinbaren Molekelzahlen sind doppelt so groß wie die der ersten Gruppe. Alle drei enthalten

¹⁾ KARL FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Z. physik. Chem. Abt. A **146** (1930), 245.

²⁾ W. KLATT, Diss. Greifswald 1932.

Hydroxylgruppen in meta-Stellung und die dadurch gegebene Möglichkeit zur Bildung der Carbonylform ist wahrscheinlich bestimmd für ihr unterschiedliches Verhalten gegenüber der ersten Gruppe. In der dritten Gruppe steht allein das Phlorogluzin, dessen Siedepunktserhöhungen scheinbare Molekelzahlen bis zum vierfachen normalen Betrage ergeben. Wir bringen das damit in Zusammenhang, daß das Phlorogluzin bekanntlich in erhöhtem Ausmaße die Fähigkeit besitzt, in der desmotropen Carbonylform zu reagieren.

Die Übersicht zeigt, daß zwar die Zahl der Hydroxylgruppen eine Rolle für den Lösungszustand spielt, daß aber ausschlaggebend die Stellung der Hydroxylgruppen zueinander ist, wobei die meta-Stellung scheinbar eine besondere Rolle spielt.

Ketone.

Tabelle 10
Azeton

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,020	3,73	96	2,0
0,058	3,52	85	1,9
0,133	3,43	81	1,8
0,295	3,39	79	1,8
0,642	3,24	71	1,7
1,070	3,22	70	1,7

Azeton löste sich sehr gut in Fluorwasserstoff unter äußerst heftiger Reaktion und starker Dampfentwicklung, so daß das Keton nur tropfenweise zugegeben werden konnte. Es trat ein eigentümlicher Geruch auf. Die Lösung war schwärzlich gefärbt.

Tabelle 11
Methyläthylketon

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,031	3,72	96	2,0
0,083	3,57	88	1,9
0,167	3,54	87	1,9
0,340	3,43	81	1,8
0,738	3,45	82	1,8
1,114	3,51	85	1,8
1,496	3,49	84	1,8

Methyläthylketon löste sich sehr gut in Fluorwasserstoff. Die Reaktion war genau so heftig wie beim Azeton. Auch der eigentümliche Geruch trat auf. Die Lösung war schwärzlich-grün gefärbt.

Tabelle 12
Diäthylketon

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,024	3,87	>100	2,0
0,064	3,79	99	2,0
0,148	3,79	99	2,0
0,314	3,65	92	1,9
0,669	3,61	90	1,9
1,112	3,68	94	1,9
1,584	3,74	97	2,0

Diäthylketon löste sich nicht so gut wie Azeton und Methyläthylketon in Fluorwasserstoff. Die einzelnen Tropfen des Ketons wurden nicht sofort gelöst, sondern liefen auf der Flüssigkeitsoberfläche hin und her. Die Dampfentwicklung bei dem Lösungsvorgang war geringer als bei den beiden ersten Ketonen. Die Lösung zeigte eine intensiv gelbgrüne Färbung.

Tabelle 13
Azetophenon

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,028	3,77	98	2,0
0,081	3,74	97	2,0
0,190	3,68	94	1,9
0,413	3,75	97	2,0
0,737	3,87	>100	2,0
1,343	4,08	>100	2,1

Azetophenon zeigte beim Lösen in Fluorwasserstoff dieselben Erscheinungen wie Diäthylketon. Die Lösung zeigte auch dieselbe gelbgrüne Färbung.

Tabelle 14
Benzophenon

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,026	4,57		2,4
0,095	4,48		2,4
0,245	4,12		2,2
0,541	4,08		2,1
0,865	4,14		2,2
1,250	4,22		2,2

Benzophenon löste sich gut in Fluorwasserstoff. Die Lösung zeigte Gelbfärbung.

Die untersuchten Ketone zeigen durchweg sehr große Siedepunktserhöhungen, und zwar wächst ihr Betrag mit steigendem Molekulargewicht des Ketons. Während die aliphatischen Ketone noch Siedepunktserhöhungen zeigen, die innerhalb der doppelten Größe der ebullioskopischen Konstanten liegen, was auf weitgehende Dissoziation einer eventuell gebildeten Anlagerungsverbindung schließen ließe, weisen Benzophenon und zum Teil auch Acetophenon Werte auf, die einer scheinbaren Molekelzahl von mehr als 2 entsprechen.

Im übrigen fällt auf, daß mit Ausnahme des Acetons alle Kurven (Abb. 7) mit steigender molarer Konzentration eine Steigung aufweisen. Eine Deutung dieser Tatsache fehlt vorläufig.

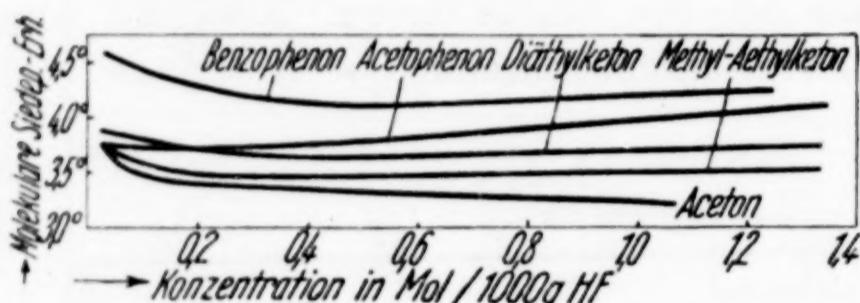


Abb. 7. Molekulare Siedepunktserhöhungen von Ketonen in [HF]

Die qualitativen Versuche, den Ausgangsstoff bzw. ein Reaktionsprodukt aus der Lösung in Fluorwasserstoff zurückzugewinnen, wurden etwas abgeändert, da

es sich hier mit Ausnahme des Benzophenons um flüssige Substanzen handelte, deren leichte Flüchtigkeit ein restloses Abblasen des Fluorwasserstoffs bzw. des Äthers erschwerte. Es wurde daher nach dem Behandeln der ketonhaltigen Flüssäurelösung mit Äther, Kalziumkarbonat und Natriumsulfat versucht, die Ausgangssubstanzen als Phenylhydrazone nachzuweisen. Hierbei konnten bei den drei aliphatischen Ketonen die Ausgangsstoffe nicht wieder zurückgewonnen werden, was auf irgendwelche Reaktionen schließen läßt. Bisher ist es jedoch nicht gelungen, eindeutige Reaktionsprodukte nachzuweisen. Bei den aromatischen Ketonen, Azeto- und Benzophenon, hingegen konnten die Ausgangsstoffe unverändert zurückgewonnen werden, doch weisen die außerordentlich hohen Siedepunktserhöhungen und der Anstieg der Kurven mit zunehmender Konzentration darauf hin, daß auch hier bisher noch nicht geklärte Besonderheiten beim Lösungsvorgang eintreten.

Äther. Es folgen jetzt in den Tabellen 15—29 und den Abb. 8—10 eine Anzahl Messungen an aliphatischen, aromatischen

und substituierten Äthern. Die einfachen Äther wurden bereits früher gemessen und veröffentlicht¹⁾.

Tabelle 15. Di-n-Butyläther

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,105	3,92	>100	2,1
0,207	3,74	96,9	2,0
0,317	3,59	89,0	1,9
0,582	3,54	86,3	1,9
0,789	3,53	85,8	1,8
0,970	3,54	86,3	1,9

Tabelle 16. Di-iso-Amyläther

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,126	3,85	>100	2,0
0,253	3,84	>100	2,0
0,387	3,76	97,8	2,0
0,538	3,72	95,8	2,0
0,687	3,68	93,7	1,9
0,838	3,65	92,2	1,9

Tabelle 17. Di-iso-Amylsulfid

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,115	3,90		2,0
0,225	3,86		2,0
0,360	3,90	>100	2,0
0,495	4,01		2,1
0,578	4,07		2,1

Die Lösung des Di-iso-Amylsulfids ist gelb gefärbt.

Tabelle 18. β, β' -Dichlor-Diäthyläther

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,108	2,33	22,7	1,2
0,221	2,16	13,7	1,1
0,388	1,97	3,7	1,0
0,554	1,88	—	1,0
0,721	1,74	—	0,9
0,883	1,65	—	0,9
1,048	1,59	—	0,8

Die Lösung des β, β' -Dichlor-Diäthyläthers ist hellbraun gefärbt.

¹⁾ W. KLATT, Diss. Greifswald 1932.

Tabelle 19. β, β' -Dioxy-Diäthyläther

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,098	3,15	65,8	1,7
0,207	2,89	52,2	1,5
0,417	2,67	40,6	1,4
0,626	2,64	38,9	1,4
0,847	2,66	40,0	1,4
1,177	2,78	46,3	1,5

Der β, β' -Dioxy-Diäthyläther löst sich in heftiger Reaktion mit gelber Farbe.

Tabelle 20. α, α' -Glyzerin-Diäthyläther

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,102	3,39	78,5	1,8
0,218	3,21	69,0	1,7
0,446	3,16	66,3	1,7
0,675	3,33	75,3	1,8
0,857	3,49	83,7	1,8

Der α, α' -Glyzerin-Diäthyläther löst sich unter heftiger Reaktion mit rotbrauner Farbe.

Tabelle 21. Hydrochinon-Dimethyläther

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,252	2,22	16,8	1,2
0,463	2,24	17,9	1,2
0,579	2,27	19,5	1,2
0,724	2,33	22,7	1,2

Der Hydrochinon-Dimethyläther ist gut löslich. Die Lösung ist dunkelgrün gefärbt, während Hydrochinon sich farblos in Flußsäure löst.

Tabelle 22. Veratrol (Brenzkatechin-Dimethyläther)

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,111	2,47	30,0	1,3
0,231	2,42	27,3	1,3
0,458	2,27	19,5	1,2
0,693	2,24	17,9	1,2
0,929	2,24	17,9	1,2

Veratrol löst sich mit blaugrüner Farbe, während Brenzkatechin eine schwach-gelbliche Lösung ergibt.

Tabelle 23. α -Naphtol-Äthyläther

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,0989	4,13		2,2
0,220	4,03		2,1
0,338	4,07	> 100	2,1
0,534	4,22		2,2
0,772	4,42		2,3

Die Lösung des α -Naphtol-Äthyläthers ist dunkelgrün gefärbt.

Tabelle 24. β -Naphtol-Äthyläther

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,101	4,08		2,2
0,219	3,94		2,1
0,339	3,98	> 100	2,1
0,485	4,03		2,1
0,650	4,08		2,2
0,816	4,12		2,2

Die Lösung des β -Naphtol-Äthyläthers ist rot gefärbt.

Tabelle 25. Piperonal

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,101	3,60	89,4	1,9
0,222	3,56	87,3	1,9
0,372	3,59	88,9	1,9
0,555	3,66	92,7	1,9
0,742	3,74	96,8	2,0
0,902	3,79	99,3	2,0

Die Lösung des Piperonals ist hellgelb gefärbt.

Tabelle 26. m-Kresol-Methyläther

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,113	3,24	70,6	1,7
0,229	3,09	62,7	1,6
0,420	2,78	46,3	1,5
0,610	2,95	55,3	1,5
0,783	2,88	51,7	1,5
1,008	2,80	47,4	1,5

Die Lösung des m-Kresol-Methyläthers ist rotbraun gefärbt.

Tabelle 27 o-Nitranisol

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,113	2,83	49,0	1,5
0,245	2,62	37,9	1,4
0,388	2,45	28,9	1,3
0,531	2,30	21,1	1,2
0,672	2,18	14,8	1,1
0,811	2,13	11,6	1,1

Die Lösung des o-Nitranisols ist dunkelrot gefärbt, während Anisol dunkelbraune Färbung ergibt.

Tabelle 28. p-Nitro-Phenetol

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,100	2,78	46,3	1,5
0,214	2,61	37,4	1,4
0,340	2,43	27,9	1,3
0,475	2,31	21,6	1,2
0,622	2,21	16,3	1,2
0,781	2,12	11,6	1,1

Die Lösung des p-Nitro-Phenetols ist gelbbraun gefärbt, während die Lösung des Phenetols dunkelbraun gefärbt ist.

Tabelle 29. Dioxan

Konzentration g Mol 1000 g HF	Molekulare Siedepunkts- Erhöhung	Diss.-Grad in %	Scheinbare Molekelzahl
0,102	2,19	15,3	1,2
0,215	2,22	16,8	1,2
0,397	2,22	16,8	1,2
0,566	2,25	18,4	1,2
0,743	2,32	22,1	1,2
0,922	2,39	25,8	1,3
1,108	2,48	30,5	1,3
1,293	2,56	34,8	1,3
1,480	2,65	39,5	1,4
1,842	2,82	48,4	1,5

Dioxan löst sich mit auffallend heftiger Reaktion in Fluorwasserstoff. Die Lösung ist farblos. Die erhaltenen Werte der Siedepunktserhöhungen sind relativ klein, wachsen aber mit steigender Konzentration.

Zum Schluß seien noch einige Äther angeführt, mit denen keine Messungen ausgeführt werden konnten. Es sind dies: Dibenzyläther und Isobutyl-Benzyläther, die unter heftiger Reaktion polymerisiert werden, und Methyl-Chlor-Methyläther, der unter Abscheidung eines weißen Niederschlages zersetzt wird.

Besprechung der Äther

Die Äther besitzen durchweg hohe Dissoziationsgrade, die bei den aliphatischen Äthern etwas höher liegen als bei den aromatischen. Die Siedepunktserhöhungen des Di-iso-Amylsulfids liegen etwas höher als die des Di-iso-Amylathers (Abb. 8). Die Erscheinung, daß der Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel größtenteils gleich, meist etwas höhere Siedepunktserhöhungen ergibt, wurde bei allen bisher untersuchten Thioverbindungen gefunden¹⁾. Durch Einführung von Chlor in den Diäthyläther wird, ähnlich wie im Fall der Essigsäure-Trichloressigsäure, die Dissoziation stark erniedrigt. Nicht ganz verständlich ist, daß auch der Dioxy-Diäthyläther niedrigere Werte als der Diäthyläther gibt, da die Vermehrung der Hydroxylgruppen im allgemeinen eine Erhöhung der Löslichkeit und des Dissoziationsgrades bewirkt.

Bei den gemischten aromatischen Äthern fällt auf, daß sie nach den bisher vorliegenden Messungen sämtlich höhere Disso-

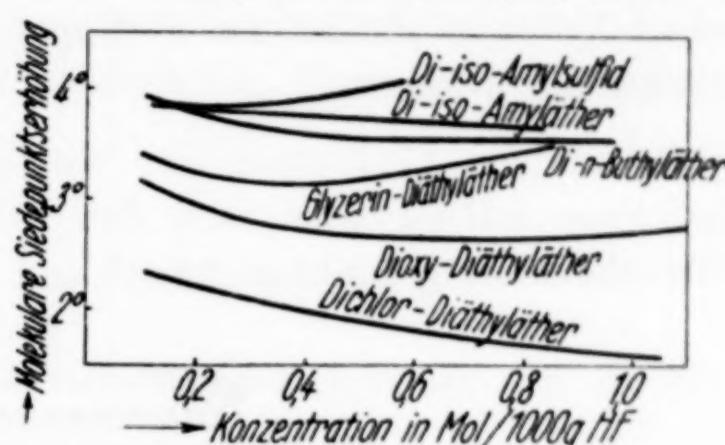


Abb. 8. Molekulare Siedepunktserhöhungen von aliphatischen Äthern in [HF]

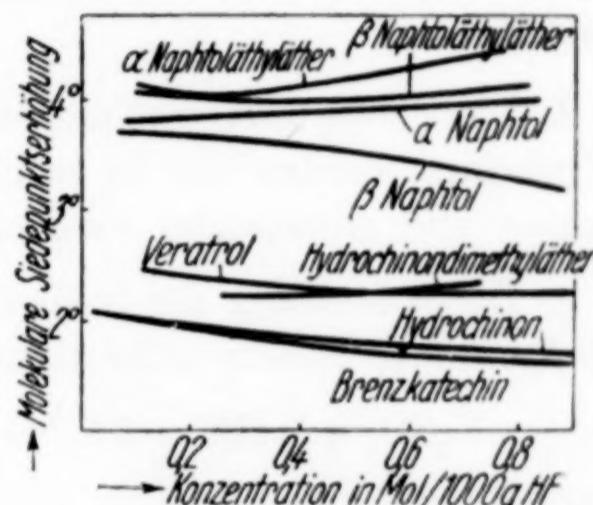


Abb. 9. Molekulare Siedepunkts-erhöhungen von aromatischen Äthern und den entsprechenden Phenolen in [HF]

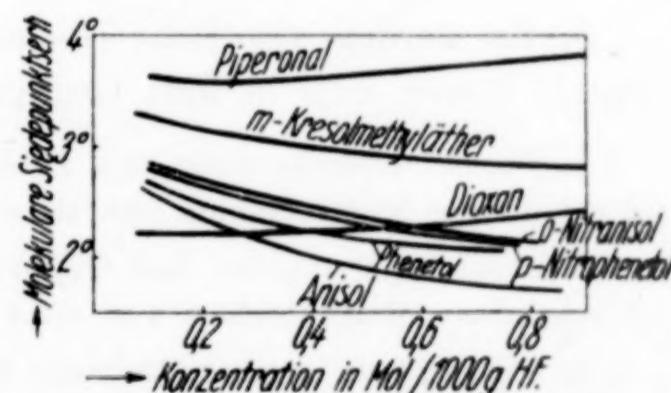


Abb. 10. Mol. Siedepunktserhöhungen von aromatischen Äthern in [HF]

¹⁾ W. KLATT, Diss. Greifswald 1932.

ziation aufweisen als die entsprechenden Phenole (Abb. 9). So ist Hydrochinon-Dimethyläther stärker dissoziiert als Hydrochinon, Veratrol (Brenzkatechin-Dimethyläther) stärker als Brenzkatechin, α -Naphtol-Äthyläther stärker als α -Naphtol und β -Naphtol-Äthyläther stärker als β -Naphtol.

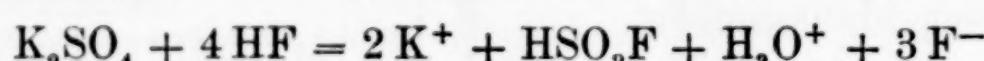
Auch die Einführung der Nitrogruppe bewirkt eine Erhöhung des Dissoziationsgrades, wie das Beispiel des Nitranisols und des Nitrophenetols gegenüber Anisol und Phenol zeigt (Abb. 10).

Zusammenfassung

1. Es werden einige Verbesserungen an der Apparatur zur Messung von Siedepunktserhöhungen in wasserfreier Flußsäure beschrieben.

2. Die Siedepunktserhöhungen von Wasser und Deuteriumoxyd in Flußsäure wurden bis zu möglichst hohen Konzentrationen hin gemessen und miteinander verglichen.

3. Durch Messung der Siedepunktserhöhungen von Kaliumsulfat wird die früher bereits aufgestellte Reaktionsgleichung



bestätigt.

4. Die Siedepunktserhöhungen von Kaliumperchlorat wurden erneut gemessen.

5. Es werden sämtliche Di- und Trioxybenzole untersucht. Die Phenole lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen:

1. Phenol, Brenzkatechin und Hydrochinon ergeben geringe Dissoziation und scheinbare Molekelzahlen von etwa 1.

2. Resorzin, Pyrogallol und Oxyhydrochinon ergeben starke Dissoziation und scheinbare Molekelzahlen von etwa 2.

3. Phloroglucin ergibt scheinbare Molekelzahlen bis zu 4. Hieraus folgt, daß zwar die Anzahl der Hydroxylgruppen eine Rolle für den Lösungszustand in Flußsäure spielt, daß aber ausschlaggebend die Stellung der Hydroxylgruppen zueinander ist, wobei der meta- und der symmetrischen Stellung eine besondere Bedeutung zukommt.

6. An Ketonen werden untersucht: Azeton, Methyl-Äthyl-Keton, Diäthyl-Keton, Azetophenon und Benzophenon. Alle zeigen hohe Dissoziationsgrade, doch können die aliphatischen Ketone nicht unverändert aus der Lösung zurückgewonnen werden.

7. Die molekularen Siedepunktserhöhungen einer großen Zahl von Äthern werden gemessen: Di-n-Butyläther, Di-iso-Amylätther, Di-iso-Amylsulfid, β, β' -Dichlor-Diäthyläther, β, β' -Dioxy-Diäthyläther, α, α' -Glyzerin-Diäthyläther, Hydrochinon-Dimethyläther, Veratrol, α -Naphtholäthyläther, β -Naphtholäthyläther, Piperonal, o-Nitranisol, p-Nitrophenetol, Dioxan.

Die aromatischen Methyl- und Äthyläther ergeben durchweg höhere Dissoziationsgrade als die entsprechenden Phenole.

Greifswald, Institut für physikalische Chemie, den 26. September 1939.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1939.

Über die thermische Zersetzung von Oxalaten

II. Mitteilung¹⁾

Darstellung von reinem Ferrooxyd

Von PAUL L. GÜNTHER und HILDEGARD REHAAG

Mit einer Abbildung im Text

Obwohl sehr zahlreiche Versuche zur Darstellung von reinem Ferrooxyd gemacht wurden²⁾, ist dies doch nur in einem Fall gelungen. L. WÖHLER und R. GÜNTHER³⁾ erhielten reines FeO durch Überleiten eines Gemisches von Wasserdampf und Wasserstoff über fein verteiltes Fe_2O_3 bei 700° und bei 800°C , wenn das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ zwischen 0,54 bis 1,4 bzw. 0,74 und 2,9 liegt und eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit eingehalten wird. Um eine Reaktionsbehinderung zu vermeiden, muß das Reaktionsprodukt während der Reduktion wiederholt zerrieben werden. Größere Mengen lassen sich in dieser Weise nicht gewinnen, zur Darstellung von rund 0,1 g brauchten WÖHLER und GÜNTHER 12 Stunden.

Alle Versuche anderer Forscher zur Darstellung von reinem FeO waren erfolglos, bei der Oxydation von Eisen wird immer auch Eisen-III-oxyd, bei der Reduktion höherer Oxyde immer auch metallisches Eisen gebildet.

Bei der thermischen Zersetzung von Ferrooxalat unter Luftausschluß erhielt J. LIEBIG⁴⁾ ein durch Eisen verunreinigtes Präparat. Neuere Versuche führten immer zu Präparaten, die meist mehr oder weniger Kohlenstoff, mindestens aber metallisches Eisen und höhere Eisenoxide enthielten¹⁾. Von Versuchen dieser Art berichtet V. FALCKE⁵⁾, daß selbst beim Erhitzen im Vakuum bis auf 800°C nur eine unvollständige Zersetzung des Oxalats stattfindet, weil auch dann immer

¹⁾ I. Mitteilung: Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938), 1771.

²⁾ Vgl. d. Zusammenstellung in Gmelins Hdb. d. anorg. Chem. 1932 Eisen, Teil B, S. 26.

³⁾ L. WÖHLER u. R. GÜNTHER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29** (1923), 276.

⁴⁾ J. LIEBIG, Liebigs Ann. Chem. **95** (1855), 116.

⁵⁾ V. FALCKE, Ber. dtseh. chem. Ges. **46** (1913), 743.

noch Gase abgegeben werden. Die Beobachtung der Gasabgabe bei 800° ist zwar richtig, aber die Deutung ist falsch; würde FALCKE seine Präparate noch vor Aufhören der Gasabgabe untersucht haben, so hätte er feststellen müssen, daß im Zersetzungsrückstand kein Oxalat mehr nachzuweisen ist; die beobachtete Gasabgabe röhrt her aus Sekundärreaktionen der Zersetzungspräparate des Oxalats, denn wie später gezeigt werden wird, wird das Oxalat bei dieser Temperatur in wenigen Sekunden vollständig zersetzt. Die Erfolglosigkeit anderer Autoren, durch thermische Zersetzung des Oxalats zu reinem Oxyd zu gelangen, liegt daran, daß sie lediglich das Vorhandensein von FeO, Fe_3O_4 , Fe und C in den Zersetzungspräparaten feststellten, nicht aber versuchten, durch eine umfassende Analyse des gesamten Zersetzungsvorganges die einzelnen Phasen der Zersetzung zu fassen. Nur eine genaue Kenntnis der Vorgänge, die zu jenen unerwünschten Produkten führen, gibt die Möglichkeit, die Reaktion so zu leiten, daß nur reines FeO entsteht.

Da wir bei unseren Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Neodynamoxalat¹⁾, bei der wir die Bildung einer Peroxyverbindung sicherstellten, den Verlauf des Reaktionsgeschehens eindeutig klar legen konnten, hofften wir auf Grund unserer Erfahrungen dies auch für die thermische Zersetzung von Ferrooxalat zu erreichen. Wenn dies gelingen würde, konnte mit Aussicht auf Erfolg versucht werden, die Bedingungen zur Darstellung von reinem Ferrooxyd festzulegen.

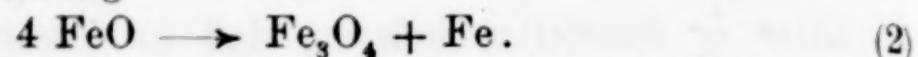
Wenn die thermische Zersetzung des Ferrooxalats nach der Gleichung



verläuft, so müssen pro Mol Oxalat je ein Mol Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd entstehen. Bei der Zersetzung zwischen 320°, wo die Zersetzung beginnt, und rund 580° fanden wir immer, daß mehr Kohlendioxyd als Monoxyd gebildet wurde. War die Zersetzung bei konstanter Temperatur bis zum Aufhören jeder Gasentwicklung durchgeführt worden, so hinterblieb ein Rückstand, der sich teilweise in verdünnter Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung auflöste, der unlösliche Anteil bestand aus Kohlenstoff, in der salzauren Lösung konnten Ferro- und Ferrieisen nachgewiesen werden. Die genauere Analyse ergab, daß der feste Zersetzungsrückstand bestand aus FeO, Fe_3O_4 , Fe und Kohlenstoff. Aus den zahlreichen Untersuchungen der Systeme Fe—O—H und Fe—O—C ergibt sich, daß FeO unterhalb

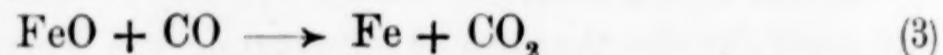
¹⁾ P. L. GÜNTHER u. H. REHAAG, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938), 1771.

570° C nicht existenzfähig ist. Wie G. CHAUDRON¹⁾ und G. CHAUDRON und H. FORESTIER²⁾ nachgewiesen haben, zerfällt FeO unterhalb 570° C nach der Gleichung



Der Zerfall beginnt bei 300° meßbar zu werden und erreicht bei 480° ein Geschwindigkeitsmaximum. Dieser Befund ist von L. WÖHLER und R. GÜNTHER qualitativ an dem von ihnen hergestellten reinen FeO bestätigt worden.

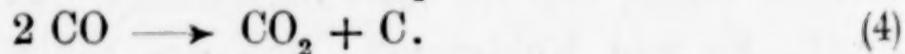
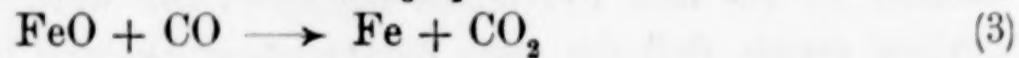
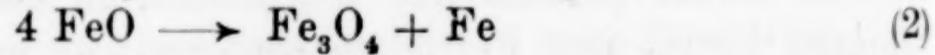
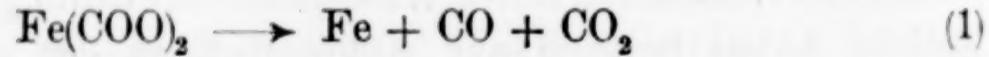
Außer dieser Nebenreaktion (2), die nur beim Arbeiten unter 570° in Frage kommt, läuft noch eine andere Reaktion ab, die zur Bildung von metallischem Eisen führt. Nach Reaktion (2) müßte die Menge des gebildeten elementaren Eisens halb so groß wie die Menge des Ferrieisens sein. Die Analyse ergibt aber immer mehr Eisen als dem Ferrieisen nach (2) entspricht. Auch wenn die Zersetzung im Temperaturgebiet oberhalb 570° bis etwa 700° C durchgeführt wird, tritt noch elementares Eisen auf, während Ferrieisen praktisch nicht mehr nachzuweisen ist. Dieses Eisen kann nur entstehen durch Reduktion von bereits gebildetem FeO durch CO, das im weiteren Verlauf der Zersetzung des Oxalats entsteht. Der Ablauf dieser zweiten Nebenreaktion



bewirkt eine Vermehrung des Kohlendioxyds auf Kosten des primär nach (1) gebildeten Kohlenmonoxyds; dadurch läßt sich analytisch erfassen, in welchem Umfange Reaktion (3) abgelaufen ist. Auch unter Berücksichtigung von (3) ist aber bei Zersetzung bis etwa 800° die gemessene Kohlensäuremenge noch zu groß und die gemessene Kohlenmonoxydmenge zu klein, weiter bleibt beim Behandeln des Zersetzungsrückstandes mit Säuren elementarer Kohlenstoff zurück. Daraus folgt als dritte Nebenreaktion



Der gesamte Zersetzungsvorgang des Ferrooxalats bei Temperaturen zwischen 300 und 800° C im Vakuum wird also, bis auf Reaktion (2), die nur unterhalb 570° abläuft, durch folgende Reaktionsfolge wieder gegeben:



¹⁾ G. CHAUDRON, Ann. de Chim. (9) 16 (1921), 221; Compt. rend. 172 (1921), 152.

²⁾ G. CHAUDRON u. H. FORESTIER, Compt. rend. 178 (1924), 2173.

Aus den geschilderten Verhältnissen lassen sich die Bedingungen festlegen, unter denen eine Zersetzung des Oxalats unter Ausschluß der Reaktionen (2), (3) und (4) möglich sein sollte. Zur Vermeidung der Reaktion (2) ist es erforderlich, daß die Zersetzungstemperatur über 570° liegt, daß das Oxalat möglichst schnell entsprechend hoch erhitzt wird und daß das Reaktionsprodukt durch Abschrecken unter 300° abgekühlt wird. Um Reaktion (3) auszuschalten, muß die Zersetzung oberhalb 700°C durchgeführt und dafür Sorge getragen werden, daß die gasförmigen Zersetzungsgase sehr schnell abgepumpt werden. Am schwierigsten ist Reaktion (4) zu unterdrücken, denn aus den Untersuchungen über das Boudouard-Gleichgewicht ergibt sich, daß erst bei Temperaturen um 1000°C das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Monoxyds liegt. Bei dieser Temperatur kann aber schon eine Reaktion des Ferrooxyds mit dem Gefäßmaterial eintreten, das bei unseren Versuchen aus Quarzglas bestand. Wenn es auch unter den von uns gewählten Bedingungen nicht zu einer wirklichen Einstellung des Gleichgewichts kommen kann, so ist doch zu berücksichtigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (4) unter dem katalytischen Einfluß der Gefäßwand und des Zersetzungsmaterials sehr groß ist; es ist daher auch hier erforderlich, daß die Zersetzungsgase möglichst schnell aus dem Reaktionsraum entfernt werden, eine Bedingung, die schon zur Ausschaltung von Reaktion (3) als notwendig erkannt wurde. Durch systematische Versuche fanden wir, daß es genügt, die Zersetzung bei 850°C vorzunehmen, um eine Kohlenstoffausscheidung zu vermeiden, wenn gleichzeitig die entstehenden Gase sehr energisch abgesaugt werden.

Um diese notwendigen Bedingungen einzuhalten, wurde folgender Weg zur Zersetzung des Ferrooxalats eingeschlagen: Als Ausgangsstoff verwendeten wir ein Präparat von Kahlbaum, das wir durch 12 stündiges Erhitzen im Vakuum bei 200°C vom Kristallwasser befreit hatten. Die Zersetzung des Präparates konnte nicht in derselben Weise vorgenommen werden, wie wir dies beim Neodymoxalat beschrieben haben¹⁾, denn wenn der Ofen über das kalte Zersetzungsröhr geschoben wird, wird der kritische Temperaturbereich zwischen 300 und 570° so langsam durchschritten, daß Reaktion (2) in sehr merklichem Umfang ablaufen kann. Es ist nötig, das Präparat praktisch augenblicklich von Zimmertemperatur auf die Reaktions temperatur von 850° zu bringen. Hierzu bedienten wir uns eines Zersetzungsröhres aus Quarzglas, das in Abb. 1 wiedergegeben ist.

¹⁾ P. L. GÜNTHER u. H. REHAAG, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938), 1771.

Das Rohr ragt bis nahe an den großen Schliff in einem senkrecht aufgestellten Widerstandsofen, der Schliff wird durch eine wasser-durchflossene Bleispirale gekühlt, durch den kleinen Normalschliff wird das Rohr evakuiert. Die Substanz (0,5—0,8 g) befindet sich in dem kleinen Rundkölbchen, das durch Drehen schnell entleert werden kann. Damit die bei der plötzlichen Zersetzung frei werdenden Gase das Zersetzungprodukt nicht fortreißen, ist bei *a* ein Quarzwoll-pfropfen angebracht, der so dicht gewählt wird, daß er gerade keine feste Substanz durchläßt und doch den Gasen möglichst wenig Widerstand bietet; wenn es im Reaktionsraum unterhalb der Quarzwolle zu einem merklichen Staudruck kommt, so setzt Reaktion (4) ein. Unter den angegebenen Bedingungen ist die Zersetzung in 20 Sekunden beendet. Nach beendigter Zersetzung wird der Hahn *b* geschlossen und das heiße Rohr in kaltem Wasser abgeschreckt. Die Zersetzungsgase werden durch zwei parallel geschaltete, mit flüssiger Luft gekühlte Gasfallen geleitet, in denen das Kohlendioxyd ausgefroren wird und dann mit zwei ebenfalls parallel geschalteten Quecksilberdampfstrahlpumpen abgesaugt, denen als Vorvakuum 2 Rohre mit gekühlter Absorptionskohle vorgeschaltet sind, in denen das Kohlenmonoxyd aufgefangen wird. Die abgepumpten Gase werden nach beendigter Zersetzung in Büretten gepumpt und genau gemessen.

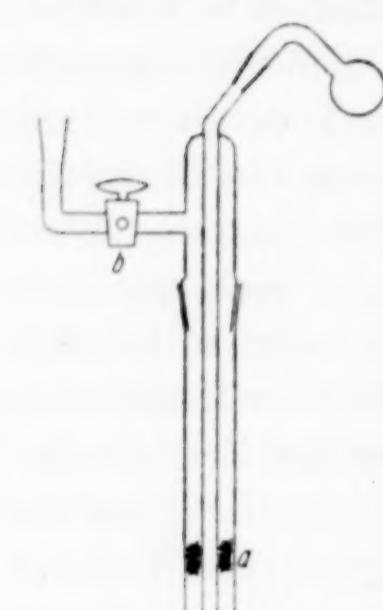


Abb. 1. Zersetzungsröhr

Als Produkte der Oxalatzersetzung kommen CO, CO₂, Fe, FeO, Fe₃O₄ und C in Frage. Um Einblick in den Zersetzungsvorgang zu bekommen, mußte eine genaue quantitative Analyse der Zersetzungsergebnisse vorgenommen werden; dann ist es möglich, durch Aufstellung einer Gesamtbilanz zu prüfen, ob und wie weit die Reaktionen (1—4) abgelaufen sind. Die exakte Analyse des festen Zersetzungsrückstandes machte erhebliche Schwierigkeiten, da die in der Literatur¹⁾ beschriebenen Verfahren sich nicht anwenden ließen. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens in derselben Probe vor-

¹⁾ WILNER, Farm. Tidskrift (1880), 225; E. MERCK, Z. analyt. Chem. 41 (1902), 710; F. FOERSTER u. V. HEROLD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 13 (1910), 464; E. TERRES u. A. PONGARCZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 25 (1919), 386.

genommen werden muß und daß insbesondere die bei niedriger Temperatur erhaltenen Produkte äußerst empfindlich gegen Sauerstoff und auch gegen die Reagenzien sind, die üblicherweise zur Herauslösung des Eisens aus dem Gemisch von Ferro- und Ferri-eisen verwendet werden. Das klassische Verfahren von WILNER und MERCK bedient sich hierzu des Merkurichlorids. Wir konnten nach diesem Verfahren keine reproduzierbaren Werte erhalten. In der Aufstellung einer Sauerstoffbilanz haben wir ein entscheidendes Kriterium, um zu prüfen, ob die Analyse richtig oder falsch ist: Die Summe des gebundenen Sauerstoffs in den Zersetzungsprodukten muß übereinstimmen mit dem Sauerstoffgehalt des genau eingewogenen Ausgangsproduktes. Wir fanden, daß der Sauerstoffgehalt der Zersetzungsprodukte sowohl größer als auch kleiner war als im Ausgangsprodukt, und zwar aus zwei Gründen. Das nach (1) gebildete FeO ist schon in sehr schwachen Säuren löslich; nun reagiert wäßrige Quecksilberchloridlösung merklich sauer ($p_H = 4$) und das durch diese saure Lösung gelöste FeO erscheint in der Berechnung als metallisches Eisen, wodurch der Sauerstoffgehalt der Zersetzungsprodukte zu niedrig ausfällt. Weiter wird bei der Reduktion des Merkurichlorids durch Eisen Merkurochlorid gebildet, das leicht FeO und Fe_3O_4 einschließt¹⁾, die anschließende Behandlung mit Säure zur Auflösung der Eisenoxyde wird dadurch so verlängert, daß ohne komplizierte Versuchsanordnung eine Oxydation des Ferro-eisens zu Ferri-eisen kaum vermieden werden kann, wodurch der Sauerstoffgehalt der Zersetzungsprodukte zu hoch erscheint. Die Verwendung von Kupfersulfat an Stelle des Quecksilberchlorids war auch nicht möglich, da wäßrige Lösungen durch Hydrolyse ebenfalls noch zu sauer reagieren.

Als geeignetes Salz, das Eisen aufzulösen vermag, ohne die empfindlichen Eisenoxyde anzugreifen, erwies sich Bleinitrat, das in wäßriger Lösung nicht sauer reagiert. Wir führten hiermit die Analyse des Rückstandes in folgender Weise durch: durch den Hahn b (Abb. 1) werden in das Zersetzungsrohr etwa 20 cm³ von Luft befreite, wäßrige Bleinitratlösung eingelassen und dann das Rohr mit reiner Kohlensäure gefüllt. Unter mehrmaligem Umschütteln läßt man die Bleinitratlösung während 6 Stunden in der Kälte einwirken. Danach wird der Inhalt des Rohres in einen Jenaer Filtertiegel übergespült, die Lösung filtriert und im Filtrat das Eisen mit Permanganat bestimmt. Der Rückstand auf dem Filter wird mit verdünnter Säure behandelt, der lösliche Anteil in einen Meßkolben abfiltriert und in

¹⁾ L. WEISS, Z. analyt. Chem. 98 (1934), 401.

aliquoten Teilen das Ferroeisen und nach Reduktion mit Zinnchlorür das Gesamteisen bestimmt. Selbstverständlich werden diese Operationen in Kohlensäureatmosphäre durchgeführt. Nach dieser Methode konnten wir einwandfrei im Rückstand nebeneinander metallisches Ferro- und Ferrieisen bestimmen, die Summe des Sauerstoffs in den Zersetzungprodukten stimmte auf 1% mit dem Sauerstoffgehalt des Ausgangspräparates überein.

Wir geben im folgenden die Auswertung eines Versuches: 0,7603 g Fe (COO)₂ zersetzt im Vakuum bei 600° C; Zersetzungsdauer 3 Minuten.

Es hätten sich nach (1) bilden müssen: 118,4 cm³ CO₂, 118,4 cm³ CO, 0,3797 g FeO (= 0,2952 g Fe).

Gefunden wurden: Fe^{'''} 0,0347 g, Fe^{''} 0,2290 g, Fe 0,0313 g.
95,4 cm³ CO, 133,0 cm³ CO₂.

Summe des Sauerstoffs in Oxalat 237,0 cm³
Summe des Sauerstoffs in den Zersetzungprodukten 237,5 cm³

Die insgesamt gebildete Menge des metallischen Eisens verteilt sich auf die Reaktionen (2) und (3); die Menge, die nach (2) gebildet wird, ist gleich der Hälfte des gebildeten Ferrieisens, also 0,0173 g, der Rest von 0,0140 g ist nach Gleichung 3 gebildet worden, wofür 5,6 cm³ CO verbraucht und die gleiche Menge CO₂ gebildet wurden. Es waren also, wenn Reaktion (3) nicht abgelaufen wäre, 95,4 + 5,6 = 101,0 cm³ CO und 133,0 - 5,6 = 127,4 cm³ CO₂ gebildet worden; da nach (1) nur 118,4 cm³ CO₂ gebildet werden können, muß der Überschuß von 9,0 cm³ nach Reaktion (4) entstanden sein, was einem Verbrauch von 18,0 cm³ CO entspricht, wird dieser Wert zu den 101,0 cm³ addiert, so ergeben sich 119,0 cm³ CO anstatt 118,4 cm³. Diese Übereinstimmung ist sehr gut, wenn man berücksichtigt, daß die Berechnung durchgeführt wurde unter der Annahme, daß alle gemessenen Werte ohne Fehler sind, wodurch dann die Meßfehler nur bei der Kohlenoxydbilanz erschienen.

Durch diese Zuordnung der gemessenen Werte für CO, CO₂, Fe, Fe^{''} und Fe^{'''} auf die 4 Reaktionen ist auch die Menge des nach (4) gebildeten Kohlenstoffs festgelegt, auf dessen Bestimmung wir verzichten mußten, da sich dieser Kohlenstoff wegen seines teilweise kolloidalen Charakters nicht an einer Stelle sammeln ließ, wodurch er durch direkte Wägung oder nach Verbrennung hätte erfaßt werden können.

Eine Reihe von Versuchen, die in dieser Weise ausgewertet wurden, verschaffte uns Einblick in den oben dargelegten Reaktions-

verlauf. In nachstehender Tabelle sind die Versuchsdaten und Analysenergebnisse von drei bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Versuchen wiedergegeben.

Tabelle

	I	II	III
Temperatur in °C	500°	600°	850°
Zersetzungsdauer	7'	3'	20''
Fe-oxalat	759,2	767,6	635,5
Σ Fe	294,7	297,7	246,8
Fe ⁺	162,8	174,5	246,0
Fe ⁺⁺	78,6	63,9	nicht nachzuweisen
Fe ⁺⁺⁺	53,3	59,5	
CO	93,4	100,8	98,8
CO ₂	133,2	134,5	99,1

Bei Versuch II sollte nach dem, was oben über die einzelnen Reaktionen gesagt wurde, kein Ferrieisen nach (2) gebildet werden. Bei diesem (und bei Versuch I) wurde das Ferrooxalat langsam von Zimmertemperatur auf die Versuchstemperatur gebracht und nach beendigter Zersetzung nicht abgeschreckt, es wurde also der kritische Temperaturbereich zwischen 300 und 570° zweimal verhältnismäßig langsam durchschritten, so daß für den Ablauf von Reaktion (2) genügend Zeit zur Verfügung stand.

Der bei 850° C durchgeführte Versuch führte zu einem sehr reinen Ferrooxyd. Theoretisch hätten sich hier nach Gleichung (1) je 99,0 cm³ CO und CO₂ bilden müssen; da im Zersetzungsrückstand weder Ferrieisen mit Rhodanid noch metallisches Eisen nachgewiesen werden konnte, sind 0,2 cm³ CO nach (4) in CO₂ und C umgewandelt worden, das entspricht einem Kohlenstoffgehalt von 0,01₅ % unter der Annahme, daß die Umwandlung nur am Präparat selbst und nicht auch an der heißen Quarzwand erfolgt ist. Es ist uns also gelungen, durch thermische Zersetzung von Ferrooxalat ein Ferrooxyd mit mindestens 99,98₅ % FeO darzustellen.

Die Eigenschaften des reinen Ferrooxyds haben wir noch nicht näher untersucht. Wir können nur sagen, daß es tiefschwarz aussieht und sich in verdünnten Säuren leicht löst. Während die bei niedriger Temperatur hergestellten unreinen Präparate an der Luft unter lebhaftem Aufglimmen schnell oxydieren, erfolgt die Oxydation des reinen bei 850° hergestellten Präparates langsamer, wobei das Präparat nur handwarm wird.

Zusammenfassung

1. Durch eine genaue Untersuchung des Reaktionsverlaufes der thermischen Zersetzung von Ferrooxalat im Vakuum werden die Bedingungen festgelegt, unter denen es möglich ist, ein sehr reines FeO darzustellen.
2. Die Zersetzung muß bei Temperaturen oberhalb 850°C vorgenommen und dafür gesorgt werden, daß die Zersetzungsgase sehr schnell aus dem Reaktionsraum entfernt werden. Das Ferrooxalat muß schnell auf die Reaktionstemperatur gebracht und das Zersetzungsprodukt abgeschreckt werden.
3. Es gelingt so, ein Präparat mit $99,98_{\pm} \%$ FeO darzustellen.
4. Es wird eine Methode zur Analyse eines sehr reaktionsfähigen Gemisches von Fe, FeO und Fe_3O_4 beschrieben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung der Untersuchung und der JUSTUS-LIEBIG-Gesellschaft für die Bewilligung eines Stipendiums an den einen von uns.

Breslau, Anorg.-Chem. Institut der Technischen Hochschule und Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1939.

Zur Kenntnis des Verhaltens der Alkalimetalle zueinander

Von BENNO BÖHM und WILHELM KLEMM

Mit 16 Abbildungen im Text

Wir berichten im folgenden über einige Untersuchungen, die sich mit dem Verhalten der Alkalimetalle zueinander befassen. Der Teil A dieser Mitteilung betrifft Fragen der Zustandsdiagramme, im Teil B finden sich Angaben über magnetisches Verhalten, Gitterabstände und Dichten.

A. Die Zustandsdiagramme

Als wir unsere Versuche begannen, waren die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse bekannt. Diese Tabelle zeigt in mancher Beziehung sehr befriedigende Ergebnisse: Bei großen Unterschieden im Atomvolumen findet sich entweder Nichtmischbarkeit im festen und flüssigen Zustande (Lithium-haltige Systeme) oder Verbindungsbildung (Natrium-haltige Systeme). Bei sehr geringen Unterschieden (Kalium/Rubidium) zeigt sich völlige Mischbarkeit, bei mittelgroßen Unterschieden (Rubidium/Cäsium) findet man ein eutektisches System. In anderer Hinsicht befriedigt die Tabelle jedoch nicht. So ist z. B. nicht einzusehen, warum Natrium mit Kalium und Cäsium Verbindungen bildet, nicht dagegen mit Rubidium. Ferner überrascht, daß Kalium und Cäsium völlige Mischbarkeit im festen Zustand zeigen, während Rubidium und Cäsium ein eutektisches System bilden. Schließlich sind die Systeme des Lithiums mit Rubidium und Cäsium nicht bekannt. Hier ist nicht ohne weiteres vorauszusagen, ob ebenfalls Nichtmischbarkeit im festen und flüssigen Zustand vorliegt oder ob nicht Lithium mit den schwersten Alkalimetallen Verbindungen bildet. Wir haben daher die Verhältnisse, soweit erforderlich, noch einmal nachgeprüft und ergänzt. Dabei haben wir auch röntgenographische Methoden benutzt, die bisher zur Aufklärung der hier vorhandenen Verhältnisse noch nicht angewendet worden sind.

Li/Na
Fast völlige Nicht-mischbarkeit ¹⁾ im flüssigen Zustande

Tabelle 1
Verhalten der Alkalimetalle zueinander
(Stand Anfang 1937)

Li/K
Fast völlige Nicht-mischbarkeit ¹⁾ im flüssigen Zustande

Na/K
Verbindung Na_2K ^{2), 3)}

Li/Rb
?

Na/Rb
Eutektikum ^{4), 5)}

K/Rb
Fast völlige Mischbarkeit ^{5),} völlige Mischbark. ⁶⁾

Li/Cs
?

Na/Cs
Verbindung Na_2Cs ^{6), 7)}

K/Cs
Völlige Mischbarkeit ⁷⁾

Rb/Cs
Eutektikum ⁷⁾

Während der Durchführung der Arbeit erschien eine Mitteilung von E. RINCK⁹⁾ über das System Rubidium/Cäsium. E. RINCK gibt an, daß diese beiden Elemente im Gegensatz zu den Ergebnissen von C. GORIA⁷⁾ kein Eutektikum bilden, sondern im festen Zustand völlig mischbar sind. Ist das Ergebnis von E. RINCK⁹⁾ richtig, so würden Kalium, Rubidium und Cäsium miteinander nur Systeme völliger Mischbarkeit bilden. Es mußte hier noch entschieden werden, ob das Ergebnis von E. RINCK zu Recht besteht oder das von C. GORIA.

Wir berichten im folgenden zunächst über die Lithium-haltigen Systeme, dann über die Natrium-haltigen und schließlich über die Systeme, die nur Rubidium, Kalium und Cäsium enthalten.

I. Lithium-haltige Systeme

Zur Untersuchung der Systeme des Lithiums mit Natrium und Kalium schmolzen G. MASING und G. TAMMANN¹⁾ die Legierungen unter Petroleum und nahmen Abkühlungskurven auf. Wir haben alle

¹⁾ G. MASING u. G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **67** (1910), 183.

²⁾ E. RINCK, Compt. rend. **197** (1933), 49.

³⁾ G. L. C. M. VAN ROSEN HOOGENDIJK u. VAN BLEISWIJK, Z. anorg. Chem. **74** (1912), 152.

⁴⁾ E. RINCK, Compt. rend. **197** (1933), 1404.

⁵⁾ C. GORIA, Gazz. chim. ital. **65** (1935), 865.

⁶⁾ E. RINCK, Compt. rend. **199** (1934), 1217.

⁷⁾ C. GORIA, Gazz. chim. ital. **65** (1935), 1226.

⁸⁾ E. RINCK, Compt. rend. **200** (1935), 1205.

⁹⁾ E. RINCK, Compt. rend. **205** (1937), 135.

Untersuchungen mit Lithium-haltigen Legierungen unter Argon, die übrigen unter Stickstoff durchgeführt. Bei Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium sind wir von den im Hochvakuum destillierten Metallen ausgegangen; beim Lithium haben wir das KAHLBAUM'sche Präparat ohne weitere Vorbehandlung verwandt. Wegen der großen Aggressivität dieses Metalls mußte bei den Lithium-haltigen Legierungen als Gefäß ein Eisentiegel verwendet werden. Die von uns benutzte Versuchsanordnung zeigt Abb. 1.

Die Schliffapparatur konnte von A aus evakuiert werden und stand durch B mit einer Leitung in Verbindung, durch die gut getrocknetes Argon eingeleitet werden konnte. In die sorgfältig abgefächelte und mit Argon gefüllte Apparatur wurde durch C zunächst eine geringe Menge Lithium in den Eisentiegel gefüllt und dann bei D ein vorher gewogenes Glasröhrenchen mit dem zweiten Alkalimetall eingehängt; die Spitze dieses Röhrchens war unmittelbar vorher abgebrochen worden. Dann wurde der Aufsatz C aufgesetzt, bei A evakuiert und das Ganze erwärmt. Dabei floß bei ruckartigen Bewegungen des Gefäßes das Alkalimetall in den Eisentiegel. Darauf füllte man mit Argon und nahm mit Hilfe eines Silber-Konstantan-Thermoelements Abkühlungskurven auf. Das Thermoelement befand sich in einem Glasrohr, über dessen Ende ein dünnes Eisenröhrenchen (E) gezogen war, um einen Angriff durch das Lithium zu vermeiden.

Es erübrigtsich, die Durchführung der thermischen Analyse im Einzelnen zu beschreiben und die Einzelwerte anzugeben. Erwähnt sei, daß es nur bei Verwendung von großen Mengen von Alkalimetall gelang, bei den Abkühlungskurven deutliche Horizontalen beim Schmelzpunkt zu erhalten. Bei kleinen Mengen waren die Effekte undeutlich und etwas nach niedrigeren Temperaturen verschoben.

Die erhaltenen Diagramme zeigt Abb. 2. Aus der Abb. 2 ergibt sich, daß in allen Fällen Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand vorliegt. Verbindungen findet man im Lithium-haltigen Systemen nicht.

Im einzelnen ist zu den Systemen folgendes zu bemerken: Der Schmelzpunkt unseres Lithiums lag bei + 178°. Dieses stimmt mit

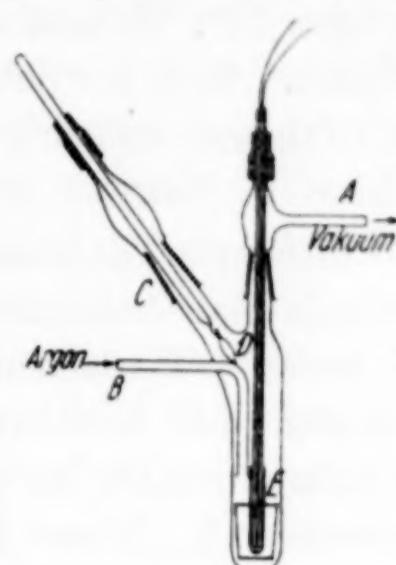


Abb. 1. Apparatur zur thermischen Analyse

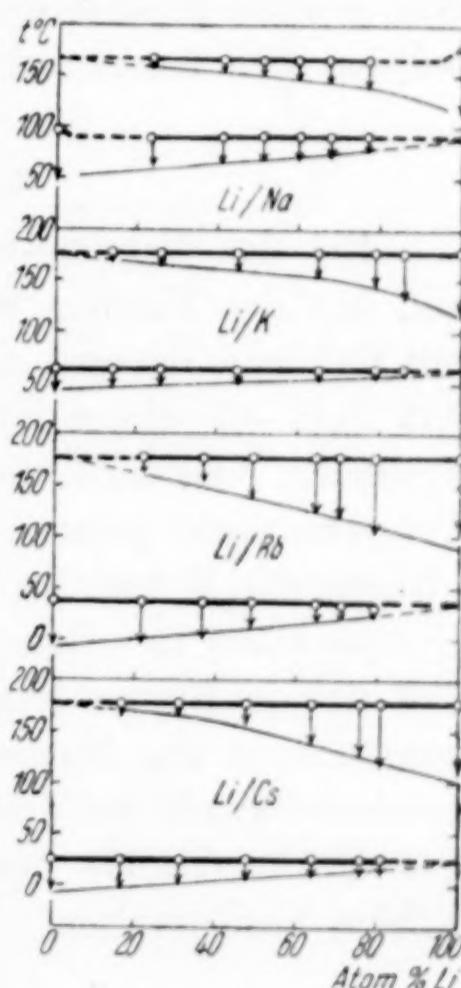


Abb. 2. Lithium-haltige Systeme

den Literaturangaben befriedigend überein. In Übereinstimmung mit den Angaben von G. MASING und G. TAMMANN wurde der Schmelzpunkt des Lithiums durch Natrium erniedrigt, und zwar maximal um etwa 12°. Es muß demnach Lithium eine gewisse Menge Natrium auflösen. Auch der Schmelzpunkt des Natriums wird durch Zugabe von Lithium erniedrigt, und zwar um 6 bis 7°. Demnach ist auch Lithium in Natrium etwas löslich.

Im System Lithium/Kalium fanden G. MASING und G. TAMMANN¹⁾ ebenfalls eine deutliche Schmelzpunktsdepression. Dieses war jedoch bei unseren Versuchen nicht der Fall. Vielmehr blieben in den Systemen des Lithiums mit Kalium, Rubidium und Cäsium die Schmelzpunkte bei der Zugabe des zweiten Alkalimetalls praktisch unverändert²⁾. Dieses Ergebnis erscheint uns plausibler als das von MASING und TAMMANN erhaltene; denn es besagt, daß nur bei den einander noch einigermaßen ähnlichen Elementen Lithium und Natrium eine gewisse gegenseitige Löslichkeit in der Schmelze vorhanden ist, bei den sich ferner stehenden jedoch nicht mehr.

II. Natrium-haltige Systeme

Bei den Natrium-haltigen Systemen fällt, wie bereits erwähnt, auf, daß das Natrium mit Kalium und Cäsium Verbindungen bildet, mit Rubidium dagegen nicht. Eine weitere Schwierigkeit allgemeiner Art liegt bei diesen Systemen darin, daß es bisher auch bei den Systemen Natrium/Kalium und Natrium/Cäsium selbst bei langem Temperiern nicht gelungen ist, bei Zusammensetzungen, die der Verbindung $(Na_2K$ bzw. Na_2Cs) entsprechen, eine restlose Umsetzung der Komponenten zu erzielen. Es erschien daher denkbar, daß das Ergebnis, daß sich im System Natrium/Rubidium keine Verbindung bildet, nur vorgetäuscht ist. Möglicherweise ist bei diesem System die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung eine besonders langsame, so daß es aus diesem Grunde noch nicht gelungen ist, sie durch thermische Effekte nachzuweisen.

¹⁾ G. MASING u. G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. 67 (1910), 183.

²⁾ Nur bei Legierungen mit verhältnismäßig geringen Rubidium- bzw. Cäsiummengen zeigte sich eine Depression des Rubidium- und Cäsium-Schmelzpunktes. Diese ist jedoch nur scheinbar und durch die Unvollkommenheit der experimentellen Anordnung zu erklären. Sie ist in der Abb. 2 auch nur beim System Lithium/Rubidium zu erkennen. Beim System Lithium/Cäsium haben wir uns nämlich davon überzeugt, daß bei Verwendung genügend großer Cäsiummengen (~ 10 g) diese Depression des Schmelzpunktes unterbleibt.

Thermische Analyse des Systems Natrium/Rubidium. Obwohl das System Natrium/Rubidium bereits von mehreren Autoren thermoanalytisch untersucht worden ist, erschien es uns aus den genannten Gründen nicht überflüssig, diese Untersuchung noch einmal zu wiederholen. Die von uns¹⁾ erhaltenen Ergebnisse (Abb. 3) bestätigten jedoch vollständig die früheren Untersuchungen.

Wir haben in mehreren Fällen Legierungen, die etwa der Zusammensetzung Na_2Rb entsprachen, mehrere Stunden bei etwa -45° getempert und dann Erhitzungskurven aufgenommen. Auch in diesem Fall ließ sich eine Verbindungsbildung thermoanalytisch nicht einmal andeutungsweise erkennen. Falls hier überhaupt eine Verbindung gebildet wird, so muß die Bildungstemperatur mit der eutektischen Temperatur praktisch zusammenfallen. Eine Entscheidung über die Existenz einer Verbindung konnte in diesem Fall nur auf röntgenographischem Wege geführt werden.

Röntgenographische Untersuchung. Röntgenographische Aufnahmen wurden nicht nur im System Natrium/Rubidium, sondern auch bei den Systemen Natrium/Kalium und Natrium/Cäsium durchgeführt.

Die experimentelle Durchführung war hier und auch bei den später zu untersuchenden Systemen die folgende: Zur Herstellung der Legierungen benutzte man die in Abb. 4 dargestellte Apparatur. Diese wurde zunächst mit verschlossenen Röhrchen *A* und *B* evakuiert und abgefächelt. Dann wurde von *C* hochgereinigter Stickstoff eingelassen, bei *A* und *B* geöffnet, gewogene Röhrchen mit Alkalimetall eingeführt und bei *A* und *B* schnell abgeschmolzen. Jetzt wurde wieder evakuiert, durch Erwärmen die Alkalimetallproben nach *D* heruntergeschmolzen und dann bei *F* und *E* abgeschmolzen. Zurückwägung der in den Rohrleitungen *A* und *B* verbliebenen Glasröhrchen ergab die Einwaage an den beiden Alkalimetallen. Da meist an den Glasröhrchen kleine Anteile

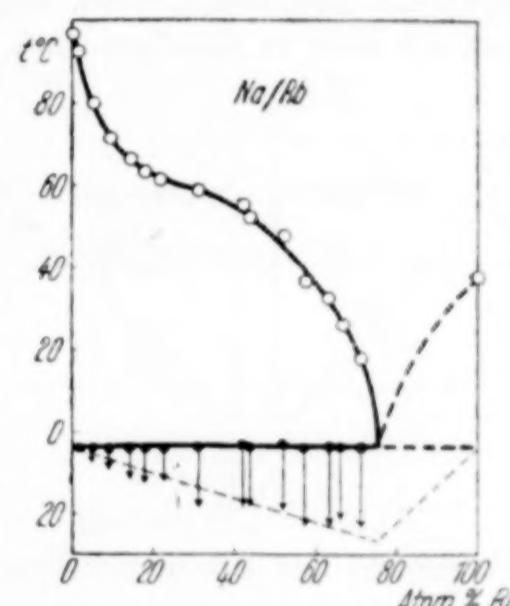


Abb. 3. Thermische Analyse des Systems Na/Rb

¹⁾ Bei diesen Versuchen wurde ebenfalls die in Abb. 1 dargestellte Apparatur benutzt; jedoch wurde der Eisentiegel sowie der Eisenschutz um das Thermo-Elementschutzrohr weggelassen. Hier mußten natürlich beide Komponenten aus dem bei *D* angehängten Röhrchen herabgeschmolzen werden. Man schmolz erst ein Alkalimetall herunter, ließ dann Stickstoff ein, hängte an Stelle des leeren Röhrchens bei *D* das Röhrchen mit dem zweiten Alkalimetall an und schmolz auch dieses im Vakuum herunter. Auf dieselbe Weise gab man dann neues Material hinzu, um die Zusammensetzung zu ändern.

der Metalle hängen blieben, so wurden diese mit Wasser abgespült und das gebildete Hydroxyd mit Salzsäure titriert. Die Metalle in D wurden gut durchgemischt und dann in die Markröhren (G, H) gekippt, die dann abgeschmolzen wurden. Es war nicht ganz einfach, die Füllung der Markröhren so einzurichten, daß sich an der Stelle, die abgeschmolzen werden sollte, kein Metall befand.

Die röntgenographische Untersuchung mußte bei Temperaturen unter Zimmertemperatur erfolgen. Zu diesem Zweck benutzte man eine Anordnung, bei der zwar die Temperatur nicht ganz genau definiert ist, die sich aber doch von den meisten der bisher beschriebenen Tieftemperatur-Kameras dadurch auszeichnet, daß man wenig Kühlmittel braucht und daß man außerdem mit einer Kamera von kleinem Radius arbeiten kann. Die Anordnung ist aus Abb. 5 zu ersehen. Luft aus einer Stahlflasche ging zunächst durch eine Trocknungsapparatur und dann durch eine Spirale, die in einem Kohlensäure-Alkohol-Gemisch oder in flüssiger Luft stand. Die so gekühlte Luft strich dann über

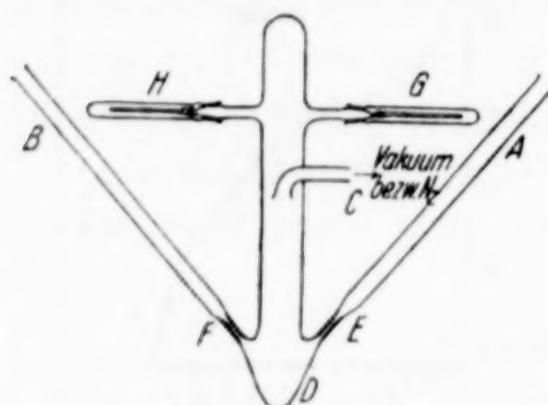


Abb. 4. Herstellung
der Proben zur Röntgenanalyse

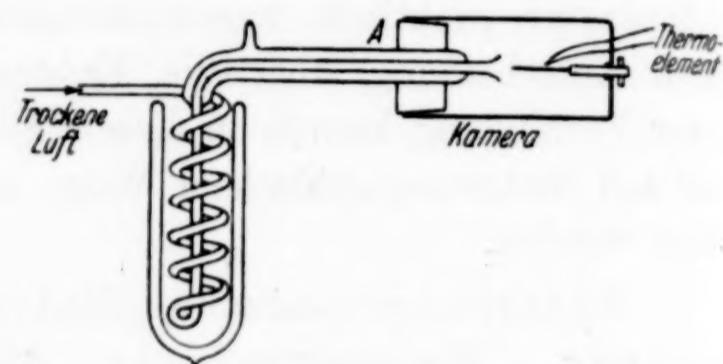


Abb. 5. Tieftemperatur-
Kamera

das Präparat hin. Je nach dem Kühlmittel und der Strömungsgeschwindigkeit der Luft konnte man bequem Temperaturen bis zu -100° erreichen. Die Temperatur wurde bei den ersten Versuchen nur abgeschätzt, bei den späteren wurde sie durch das in der Abb. 5 angedeutete Thermoelement gemessen. Bei den ersten Versuchen blieb die Kamera bei A offen; dabei ergab sich die Schwierigkeit, daß sich auf dem Präparatenröhren manchmal ein ganz dünner Eisfilm bildete; man erhielt daher außer den Linien der Substanz auch schwache Eislinien. Obwohl man diese Eislinien eliminieren konnte, erwies es sich jedoch späterhin als bequemer, die Kamera bei A mit einem genau passenden Metallpfropfen zu verschließen, der auf das Gaseinleitungsrohr aufgekittet war. Die Röntgenkamera enthielt an der Feineinstellung und einigen andern Stellen kleine Öffnungen genug, durch die die Luft entweichen konnte.

Eine gewisse Schwierigkeit bestand schließlich darin, daß die reinen Metalle, die ja bei Zimmertemperatur bereits fest sind, sehr dazu neigten, in den Markröhren grob kristallin zu ersticken, so daß man an Stelle durchlaufender DEBYE-SCHERRER-Ringe punktförmige Reflexe erhielt. Man konnte dies beheben, indem man die Markröhren mit dem Metall schwach anwärmte, so daß das Metall schmolz, und dann die Röhren in ein Kohlensäure-Alkohol-Bad warf.

Ehe wir die an den Legierungen erhaltenen Ergebnisse besprechen, seien noch kurz einige Angaben über die Diagramme der Alkali-Metalle selbst

vorausgeschiickt. Die gefundenen Gitterkonstanten sind in Tabelle 2 zusammengestellt und mit den Literaturwerten verglichen. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. Für diesen Vergleich ist zu berücksichtigen, daß die bei Zimmertemperatur erhaltenen Diagramme ziemlich unscharf sind; deshalb wurden auch die Diagramme von Rubidium und Cäsium bei -10° aufgenommen

Tabelle 2
Gitterabstände bei den Alkalimetallen in Å

	t°	a gef.	Literaturwerte für a			
Na	20	4,29	4,29 ¹⁾	4,30 ²⁾	4,28 ³⁾	
K	20	5,31	5,33 ¹⁾	5,333 ³⁾	5,27 ⁴⁾	5,23 ⁵⁾
Rb	-10	5,66	5,69 ¹⁾			
Cs	-10	6,13	6,14 ¹⁾			

Das Ergebnis der Röntgenaufnahme an den Natrium/Kalium-Legierungen zeigt Abb. 6. In dieser sind die Diagramme der reinen Metalle auf -70° umgerechnet. Die Abb. 6 zeigt, daß unzweifelhaft neben den Linien des Kaliums und Natriums ein neues, linienreicheres Diagramm auftritt. Bei dem Präparat $\text{Na}_{0,6}\text{K}_{0,4}$, das der Zusammensetzung der Verbindung ziemlich nahe kommt, ist praktisch nur dieses Diagramm vorhanden; die Natrium- und die Kalium-Linien sind, wenn überhaupt, so nur ganz schwach zu erkennen. Bei den anderen beiden Präparaten treten natürlich die Linien des im Überschuß vorhandenen Materials deutlich hervor. Die Diagramme zeigen somit zweifelsfrei, daß zwischen Natrium und Kalium eine Verbindung existiert. Wenn nach der thermischen Analyse die Bildung der Verbindung nicht ganz vollständig ist, so muß nach den Röntgendiagrammen der Umsetzungsgrad doch recht hoch sein.

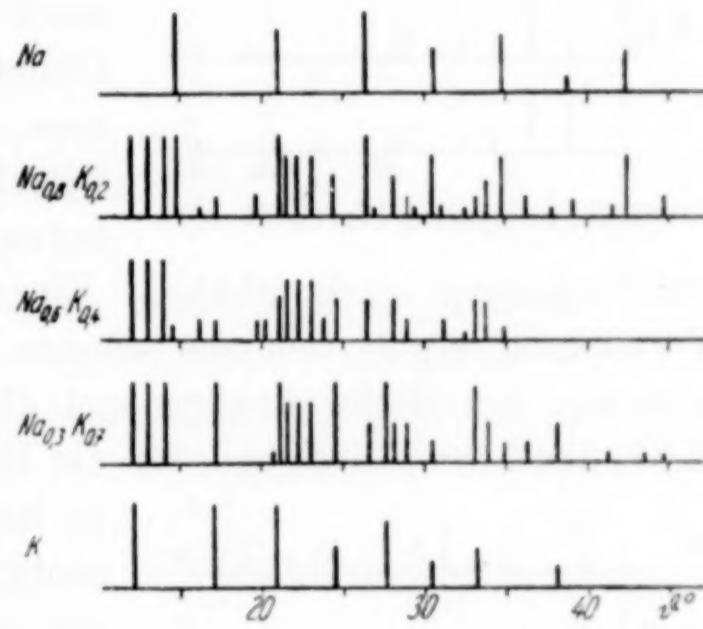


Abb. 6. System Na/K (-70°)

¹⁾ F. SIMON u. E. VOHSEN, Naturwiss. **15** (1927), 398; die bei der Temperatur der flüssigen Luft bestimmten Werte sind auf die angegebenen Temperaturen umgerechnet.

²⁾ E. J. POSNJAK, J. physic. Chem. **32** (1928), 57, 354.

³⁾ E. ARUJA u. H. PERLITZ, Z. Kryst. **100** (1938), 228.

⁴⁾ L. W. MCKEEHAN, Proc. nat. Acad. Sci. Washington **8** (1922), 254.

⁵⁾ K. HOROWITZ, Physic. Rev. [2] **29** (1927), 352.

Ein ganz anderes Bild erhielt man nach Abb. 7, als man das System Natrium/Cäsium untersuchte, in dem ja nach den Ergebnissen der thermischen Analyse ebenfalls eine Verbindung (Na_2Cs) gebildet wird¹⁾. Hier erhielt man bei einer Zusammensetzung, die etwa der Verbindung entspricht, nur das Cäsiumdiagramm. Dies ist am einfachsten so zu deuten, daß die beiden Komponenten nur sehr wenig in Reaktion getreten sind und daß man sowohl die Linien der Ver-

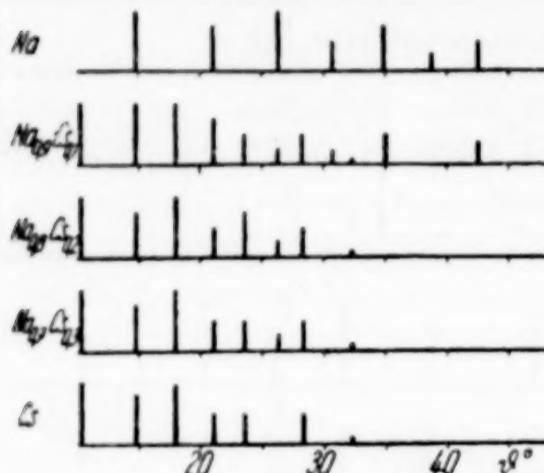


Abb. 7. System Na/Cs (-70°)

der Legierung stark erhöhte. Ein Anhalt für die Bildung einer Verbindung ergab sich aus diesem Diagramm nicht. Da andererseits die thermische Analyse und die magnetischen Messungen (vgl. S. 82) deutliche Anzeichen für die Bildung einer Verbindung liefern,

so ist dies mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchung nur so zu vereinbaren, daß die Verbindung sich nur in geringem Umfang bildet²⁾.

Wir prüften, ob Temperi dicht unterhalb der Bildungstemperatur

von Einfluß ist. Ein zweistündiges Temperi von Legierungen mit 72 bzw. 91 Atom-% Natrium bei -10° führte bei der Röntgenaufnahme, die ohne dazwischengeschaltete Erwärmung bei -50° durchgeführt wurde, nicht zu neuen Linien, die man einer Verbindung hätte zuschreiben können.

Ganz entsprechend erwiesen sich die Verhältnisse im System Natrium/Rubidium (Abb. 8). Auch hier zeigte sich nur eine Über-

¹⁾ Die auch durch die magnetischen Messungen bestätigt wird (vgl. dazu S. 82).

²⁾ Eine andere Erklärungsmöglichkeit, daß sich die Verbindung durch Einlagerung von Natriumatomen in das Cäsiumgitter ohne Veränderung der Gitterkonstanten bildet, erscheint so unwahrscheinlich, daß sie wohl nicht berücksichtigt zu werden braucht.

lagerung der beiden Diagramme und kein Anzeichen einer Verbindungsbildung. Das Ergebnis der thermischen Analyse wurde somit röntgenographisch bestätigt.

III. Systeme aus Kalium, Rubidium und Cäsium

Das System Kalium/Rubidium ist als hinreichend geklärt anzusehen. Es liegt ein System volliger Mischbarkeit vor. Die gelegentlich aufgeworfene Frage, ob nicht doch eine schmale Mischungslücke vorhanden sei, dürfte nach einer neueren Untersuchung von E. RINCK¹⁾ dahin zu beantworten sein, daß dies nicht der Fall ist.

Nicht völlig geklärt erschienen dagegen die beiden Cäsium-haltigen Systeme. Da wir zur Zeit der Durchführung dieser Untersuchung auf Grund des von C. GORIA²⁾ aufgenommenen Diagramms noch sicher daran glaubten, daß das System Rubidium/Cäsium ein eutektisches sei, haben wir zunächst röntgenographisch untersucht, ob nicht im System Kalium/Cäsium im Gegensatz zu der Angabe von C. GORIA²⁾ vielleicht auch ein eutektisches System vorläge. Bei -70° durchgeführte Röntgenaufnahmen (Abb. 9) zeigten jedoch einwandfrei, daß es sich um ein System mit volliger Mischbarkeit handelt.

Da demnach für das System Kalium/Cäsium vollständige Mischbarkeit in Bestätigung des Diagramms von C. GORIA eindeutig festgestellt worden ist, konnte nun kein Zweifel herrschen, daß im System Rubidium/Cäsium entsprechend der Angaben von E. RINCK³⁾ und im Gegensatz zu dem Diagramm von C. GORIA²⁾ ebenfalls Mischkristalle vorliegen. Bestätigt wurde dies durch eine Röntgenaufnahme einer Legierung mit 31 Atom-% Rubidium (vgl. Abb. 10). Diese zeigte eindeutig das Vorliegen eines Mischkristalles an.

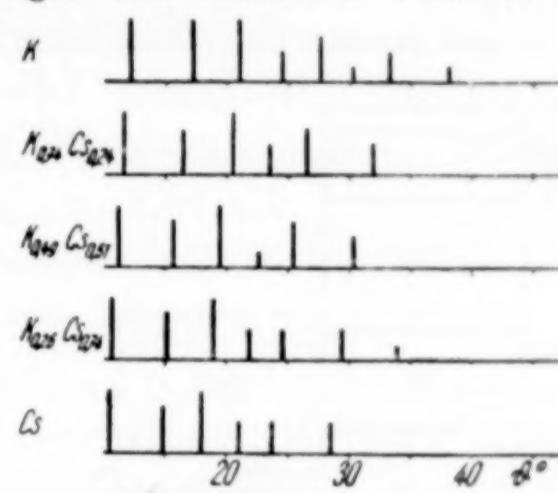


Abb. 9. System K/Cs (-70°)

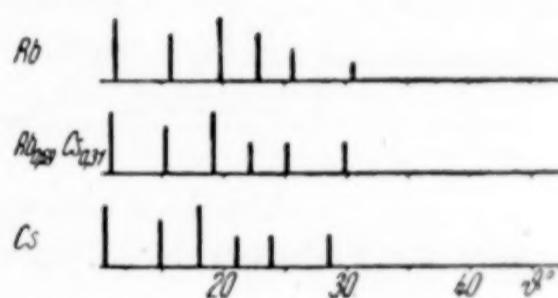


Abb. 10. System Rb/Cs (-70°)

¹⁾ E. RINCK, Compt. rend. 200 (1935), 1205.

²⁾ C. GORIA, Gazz. chim. ital. 65 (1935), 1226.

³⁾ E. RINCK, Compt. rend. 205 (1937), 135.

IV. Besprechung der Ergebnisse

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse über die Zustandsdiagramme der Alkalimetalle untereinander gibt Abb. 11. Sie zeigt ein sehr übersichtliches Verhalten. Maßgebend für das Verhalten ist offensichtlich das kleinere Atom. So findet sich in allen Lithium-haltigen Systemen Nichtmischbarkeit im festen und flüssigen Zustande. Bei den Natrium-haltigen Systemen liegt Mischbarkeit im geschmolzenen, Nichtmischbarkeit im festen Zustande vor, sowie

außerdem zum Teil die Bildung intermetallischer Phasen. Die schwereren Alkalimetalle schließlich zeigen untereinander völlige Mischbarkeit im festen und geschmolzenen Zustande.

Auch in Einzelheiten ist das Verhalten vielfach leicht zu verstehen. So ist es ohne weiteres einleuchtend, daß Lithium und das benachbarte Element Natrium im geschmolzenen Zustand noch

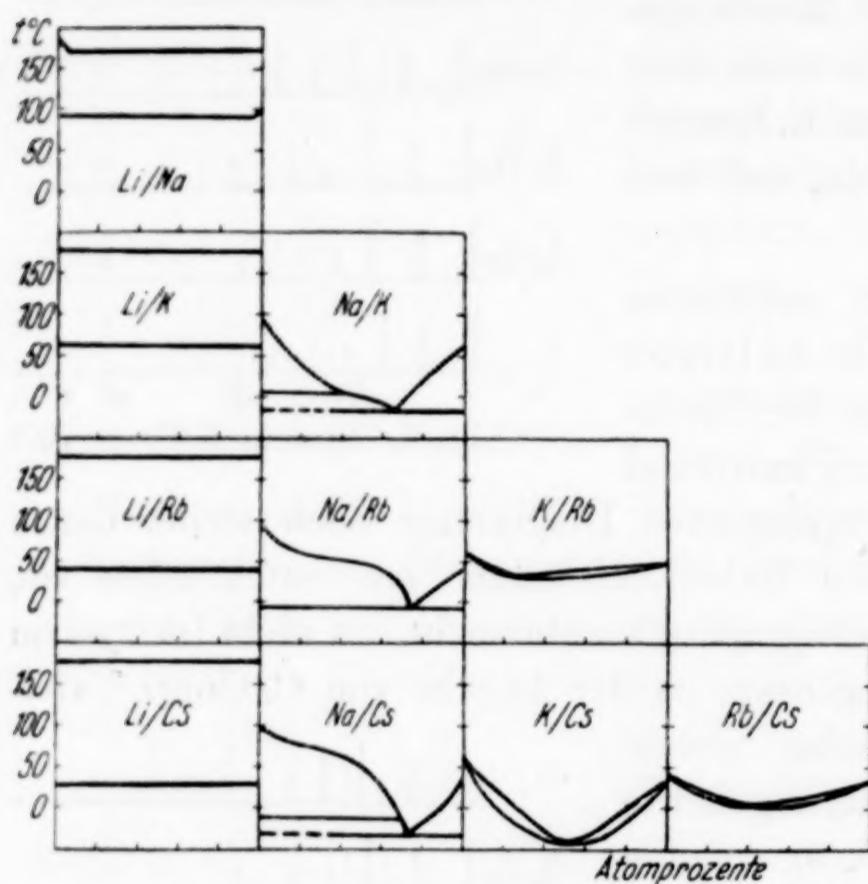


Abb. 11. Übersicht
über das Verhalten der Alkalimetalle zueinander

eine merkliche Löslichkeit aufweisen, die zu einer deutlich erkennbaren Schmelzpunktsdepression führt, während eine solche in den übrigen Lithium-haltigen Systemen fehlt. Ferner ist bei den Systemen der schweren Alkalimetalle mit völliger Mischbarkeit zu erkennen, daß die Abweichung der Liquiduskurven vom gradlinigen Verhalten um so stärker ist, je größer die Unterschiede im Atomvolumen sind: Im System Kalium/Rubidium ist die Kurve nur sehr wenig, im System Rubidium/Cäsium deutlich, im System Kalium/Cäsium stark durchgebogen.

Dagegen bleibt nach wie vor das Verhalten der Natrium-haltigen Legierungen schwer verständlich, da die Bildung von Verbindungen des Natriums mit Kalium und Cäsium nachgewiesen werden konnte, während im System Natrium/Rubidium bisher nicht

das geringste Anzeichen für die Existenz einer Verbindung vorliegt. Zur Erklärung bieten sich zwei Möglichkeiten:

1. Der Unterschied ist nur vorgetäuscht; es existiert zwar eine Natrium/Rubidium-Verbindung, die Bildungsgeschwindigkeit ist jedoch so gering, daß die Verbindung sich dem Nachweis bisher entzogen hat. Man hat ja zu berücksichtigen, daß sich auch in den anderen Natrium-haltigen Systemen eine vollständige Umsetzung der Metalle zu der Verbindung noch nicht hat erzielen lassen. Es folgt dies einmal aus den Ergebnissen der thermischen Analyse. Im System Natrium/Cäsium zeigt ferner die Röntgenuntersuchung deutlich, daß hier offenbar die Umsetzung zur Verbindung sehr unvollständig erfolgt. Es wäre immerhin denkbar, daß die Umsetzung im System Natrium/Rubidium ganz besonders langsam vor sich geht.

Man könnte vielleicht folgendes annehmen: Die Beständigkeit der Verbindung dürfte vom Kalium zum Cäsium hin anwachsen. Dies würde bei sonst gleichen Umständen die Bildungsgeschwindigkeit vergrößern. Andererseits kann durchaus irgendein anderer Umstand vorhanden sein, der die Ordnung der Atome zur Verbindung vom Kalium zum Cäsium in steigenden Maße hemmt. Demnach würde sich die Verbindung Natrium/Kalium schnell bilden obwohl die Bildungswärme gering ist. Beim Cäsium wäre zwar die Ordnungsgeschwindigkeit an sich sehr gering; hier würde jedoch die verhältnismäßig große Affinität die Bildung beschleunigen. Beim Rubidium schließlich wäre zwar gegenüber dem Kalium die Bildungswärme schon etwas angewachsen, andererseits aber die Ordnungsgeschwindigkeit schon so stark abgesunken, daß die Bildung der angenommenen Verbindung in nachweisbarer Menge bisher noch nicht erzielt werden konnte.

2. Es besteht jedoch durchaus auch die Möglichkeit, daß die Sonderstellung des Rubidiums reell ist. Sie würde dann mit dem Verhalten etwa des Broms¹⁾ in Parallel zu setzen sein, das in den Verbindungen, in denen es positiven Charakter besitzt, auch nicht eine Mittelstellung zwischen dem Chlor und dem Jod einnimmt, sondern ganz besonders unbeständige Oxyde, Sauerstoffsäuren usw. bildet. Diese Annahme wird vielleicht noch dadurch besonders nahegelegt, daß die schwereren Alkalimetalle dem Natrium gegenüber elektropositiven Charakter besitzen dürften. Freilich steht dieser Annahme die Auffassung entgegen, daß die Vorgänge der „Verbindungsbildung“ bei den Alkalimetallen nur die s-Elektronen betreffen, bei denen man sonst entsprechende Einflüsse noch nicht beobachtet hat. Man hat es aber hier mit sehr geringen Affinitätsänderungen zu tun, die ganz besonders empfindlich gegen Feinheiten

¹⁾ Ganz ähnlich verhalten sich bekanntlich auch das Selen und Arsen!

des atomaren Aufbaues und die dadurch bedingten Abstufungen der Energieverhältnisse sein werden.

Es läßt sich noch nicht entscheiden, welche von diesen beiden Erklärungsmöglichkeiten die richtige ist. Wir glauben jedoch, daß die weitere Verfolgung derartiger Fragen zu Erkenntnissen von allgemeiner Bedeutung führen wird.

B. Die Eigenschaften der Legierungen

I. Das magnetische Verhalten

1. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Alkalimetalle. Ehe wir das magnetische Verhalten der Legierungen besprechen, seien einige Bemerkungen über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Alkalimetalle selbst vorausgeschickt. Die hierüber vorliegenden Literaturangaben sind um so weniger vertrauenswürdig, als ja bereits die Angaben über die absoluten Werte der Suszeptibilität bei Zimmertemperatur in der älteren Literatur sehr stark schwanken. Da wir für unsere Zwecke die Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen brauchten, wurde daher die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität neu ermittelt.

Freilich war für diese Zwecke die von uns benutzte GOUY-Methode nicht sehr geeignet, da diese eine genaue Kenntnis der Höhe der Substanz in den Meßrörchen voraussetzt. Nun beziehen sich unsere Werte sowohl auf feste als auch auf geschmolzene Metalle. Während die Messungen an den Schmelzen bei 100° keine Schwierigkeiten machen, ist es beim festen Metall nicht ganz genau anzugeben, wie sich die Substanz im Röhrchen verteilt, ob sich Lunker bilden u. ä. Die Werte bei 20° sind also mit denen bei 100° nicht ganz streng vergleichbar. Ferner ist schwer anzugeben, wie sich die Abkühlung auf -78 bzw. -183° im einzelnen auswirkt. Wir haben für unsere Messungen, die ja nur eine Orientierung anstreben, angenommen, daß sie belanglos ist und daß man daher die bei Zimmertemperatur gemessene Höhe unverändert einsetzen darf.

Aus den eben angegebenen Gründen können die in Tabelle 3 verzeichneten Werte keinen Anspruch darauf machen, Präzisions-

Tabelle 3
Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Alkalimetalle
($\chi_{\text{At.}} \cdot 10^6$ -Werte)

Alkalimetall	-183°	-78°	+20°	+100°
Na	+ 15,2	+ 15,4	+ 15,6	+ 16,4
K	+ 20,0	+ 20,3	+ 21,5	+ 20,4
Rb	+ 21,5	+ 21,5	+ 19,2	+ 18,2
Cs	+ 34,5	—	+ 29,9	+ 26,5

messungen zu sein. Sie führen jedoch trotzdem zu einer leicht erkennbaren Gesetzmäßigkeit: Beim Natrium steigt die Suszeptibilität mit der Temperatur etwas an, beim Kalium nimmt sie erst zu und dann wieder ab, beim Rubidium fällt sie über den ganzen Temperaturbereich schwach, beim Cäsium deutlich ab.

2. Die Legierungen. Bei den Legierungen steht einmal die Frage zur Erörterung, wie sich bei diesen denkbar einfachen metallischen Systemen die Mischkristallbildung magnetisch auswirkt. Ferner war zu prüfen, ob die Verbindungsbildung das magnetische Verhalten wesentlich beeinflußt. Zur Beantwortung dieser Fragen wurden folgende Systeme untersucht:

- a) Natrium/Kalium und Natrium/Cäsium im festen Zustande als Beispiele für den Einfluß der Verbindungsbildung.
- b) Das System Kalium/Cäsium im festen Zustande zur Beurteilung des Verhaltens von Mischkristallen.
- c) Die Systeme Natrium/Cäsium und Kalium/Cäsium im geschmolzenen Zustande als Beispiele für Mischbarkeit in der Schmelze.

Wir wollen zunächst die einzelnen Systeme besprechen und die allgemeinen Fragestellungen am Schluß behandeln.

Das System Natrium/Kalium. Untersucht wurden die Legierungen bei den Temperaturen $+20^\circ$, -78° und -183° .

Wie die Abb. 12 ergibt, zeigen bei allen Temperaturen die Werte eine recht erhebliche Streuung. Es dürfte dies in erster Linie daher röhren, daß wir nach der Röhrchenmethode gemessen haben. Infolgedessen ist damit zu rechnen, daß das Erstarren zu gewissen Stoffsonderungen führt, indem die zuerst erstarrenden Teile, je nachdem ob sie spezifisch schwerer oder leichter sind, absinken oder an die Oberfläche steigen. Man sollte daher für spätere genauere Messungen nicht die Röhrchenmethode, sondern eine andere Methode benutzen, bei der die Verteilung der Substanz in den Meßgefäß für die Ergebnisse ohne Bedeutung ist.

Trotz dieser Streuung ist aber aus den Messungen bei -78° klar zu erkennen, daß sich die $\chi_{\text{At.}}$ -Werte mit der Zusammensetzung linear ändern. Die Verbindung Na_2K verhält sich demnach bei -78° magnetisch additiv. Bei -183° scheint die Verbindung etwas geringer paramagnetisch zu sein, als es der Additivität entspricht. Die Unterschiede überschreiten aber die Versuchsfehler nur wenig.

Auch bei Zimmertemperatur ist das Verhalten additiv. Die Verhältnisse sind hier etwas verwickelt, weil, wie in Abb. 12 angedeutet, zum Teil verschiedene Aggregatzustände vorliegen. Man erkennt,

daß die Änderung des Aggregatzustandes überhaupt nichts ausmacht. Ferner zeigt die Abb. 12, daß auch innerhalb des geschmolzenen Systems Additivität im magnetischen Verhalten vorhanden ist.

Das System Natrium/Cäsium (Abb. 13). Wir betrachten die Werte bei -183° . Es ist hier trotz der Streuung der Werte klar zu erkennen, daß die Werte niedriger liegen, als der

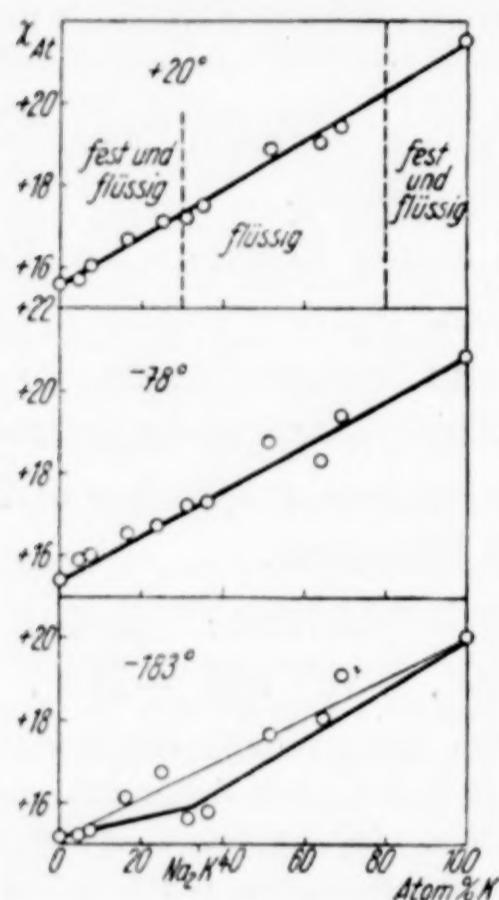


Abb. 12. Magnetisches Verhalten im System Na/K

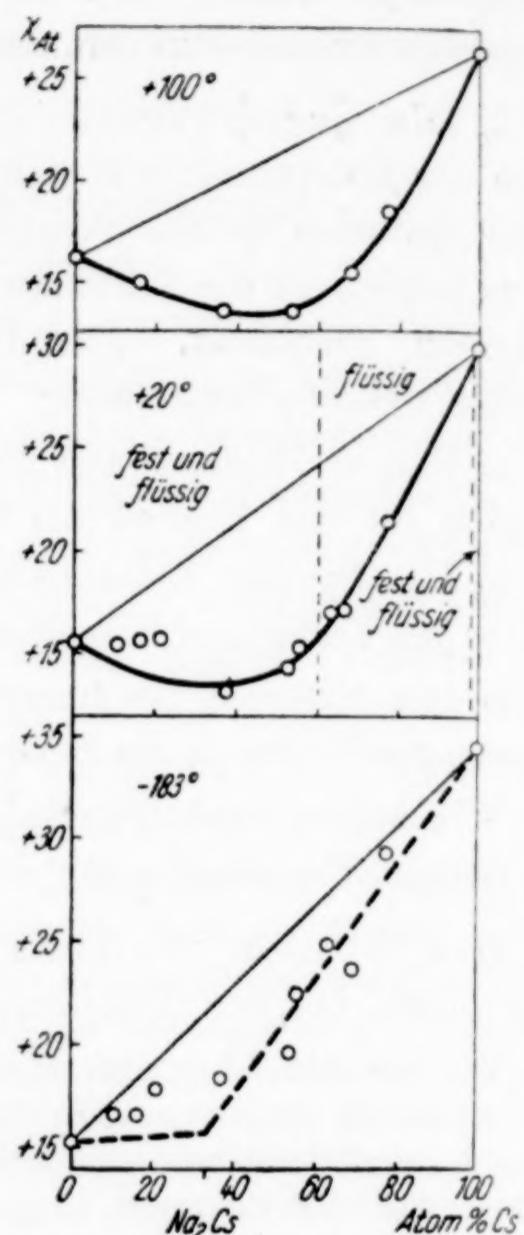


Abb. 13. Magnetisches Verhalten im System Na/Cs

Additivität entspricht. Daraus folgt, daß die Verbindungsbildung hier eine deutliche Verminderung des Paramagnetismus bedingt.

In Wirklichkeit dürfte die Verbindung noch wesentlich schwächer paramagnetisch sein, als es in der Zeichnung dargestellt ist, da ja nach allem, was wir wissen, die Bildung der Verbindung nur unvollständig vor sich geht. Eine Abschätzung des wahren Magnetismus der Verbindung von Na_2Cs ist unmöglich, so lange man nicht über den Prozentsatz, der sich wirklich zur Verbindung umgesetzt hat, verlässliche Angaben machen kann.

Sehr auffällig ist das Verhalten bei 20° . Hier sind nach dem Zustandsdiagramm die Legierungen über ein großes Gebiet flüssig. Es zeigt sich nun gerade in diesem Gebiet der Schmelze eine erhebliche Abweichung im Sinne einer Verminderung des Para-

magnetismus. Es findet sich somit in der Schmelze, in der nach dem Zustandsdiagramm die Verbindung zerfallen ist, magnetisch etwas ähnliches wie für die Verbindung selbst. Das gleiche folgt aus den Messungen bei 100° . Da hier alles geschmolzen ist, streuen die Werte viel weniger. Sie lassen sich hier zu einer ganz glatten Kurve vereinigen, die ebenfalls eine erhebliche Kontraktion gegenüber der Additivität zeigt. Vergleicht man die Werte für 100° mit dem Teil des Systems bei 20° , bei dem alles geschmolzen ist, so zeigt sich, daß die Abweichung von der Additivität bei der tiefen Temperatur nur unwesentlich größer ist als bei der hohen. Die Auswirkung der Temperaturerhöhung im Sinne eines Ausgleichs nach der Richtung der Additivität hin ist also sehr gering.

Das System Kalium/Cäsium (Abb. 14). Hier liegt im festen Zustand lückenlose Mischbarkeit vor. Auch dieses System wurde bei $+100^\circ$, $+20^\circ$ und -183° untersucht. Bei $+100^\circ$ ist alles, bei $+20^\circ$ fast alles geschmolzen, bei -183° ist alles fest. Die bei -183° aufgenommene Kurve zeigt für die Mischkristalle eine Abweichung von der Additivität nach niedrigeren Werten hin, die verhältnismäßig gering ist. Sie macht im Maximum etwa 8% aus. Auffällig ist, daß die Abweichungen im flüssigen Zustand sehr viel größer sind, und zwar wirkt sich die Temperaturerhöhung hier stärker aus als beim System Natrium/Cäsium: Die Abweichung ist bei $+20^\circ$ mit maximal 20% deutlich größer als bei $+100^\circ$ mit maximal 13% . Diese Abweichungen sind geringer als im System Natrium/Cäsium. Da demnach zu erwarten war, daß sie in den Systemen Rubidium/Cäsium und Kalium / Rubidium noch geringer sind, wurden diese Systeme magnetisch nicht untersucht.

Nach diesen Ergebnissen ergibt sich für die auf S. 81 gegebenen Fragestellungen folgendes:

- Die Ausbildung von Verbindungen erniedrigt den Paramagnetismus etwas. Der Einfluß ist im System Natrium/Kalium sehr gering, im System Natrium/Cäsium dagegen deutlich.

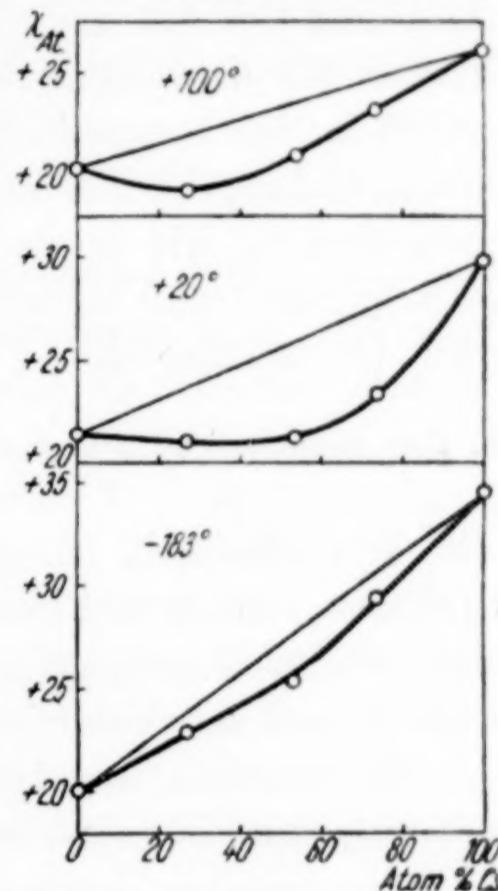


Abb. 14. Magnetisches Verhalten im System K/Cs

b) Mischkristallbildung erniedrigt den Paramagnetismus ebenfalls, jedoch nicht sehr stark.

c) Merkwürdigerweise ist in der Schmelze der Einfluß der Legierung eines anderen Alkalimetalls sehr viel stärker und wird um so deutlicher, je weiter die Elemente voneinander entfernt sind. Mit steigender Temperatur nimmt dieser Einfluß etwas ab.

Mit diesen Ergebnissen ist für die Kenntnis des magnetischen Verhaltens von Legierungen aus sehr unedlen Metallen eine erste Grundlage geschaffen. Als das wesentlichste ist anzusehen, daß die Änderungen im magnetischen Verhalten gering sind. Der Einfluß der Verbindungsbildung z. B. bedingt keinen großen Unterschied in den magnetischen Eigenschaften. Der Einfluß der Mischkristallbildung ist bei diesen Systemen aus sehr unedlen Metallen ganz ähnlich, wie er nach den Untersuchungen von E. VOGT und Mitarbeitern¹⁾ und anderen Autoren bei Systemen aus edlen Metallen gefunden worden ist.

II. Das raumchemische Verhalten bei volliger Mischbarkeit im festen Zustand und in der Schmelze

Wie die Abb. 15 zeigt, sind die Gitterabstände bei den Systemen, die Mischkristalle bilden, nahezu additiv. Es findet sich nur eine ganz geringe Kontraktion. Das gleiche gilt für die Dichten und die Volumina²⁾.

Es erschien uns interessant, die Verhältnisse auch im geschmolzenen Zustand zu untersuchen, da sich ja hier im System

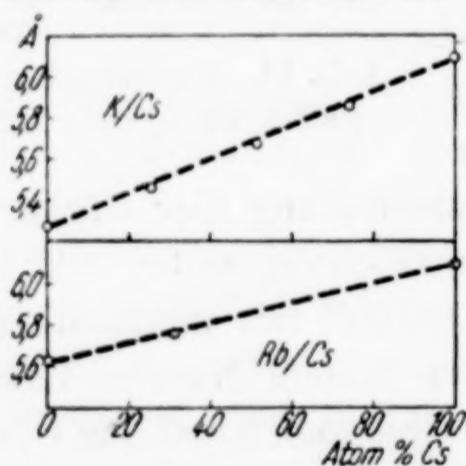


Abb. 15. Gitterkonstanten bei -70°

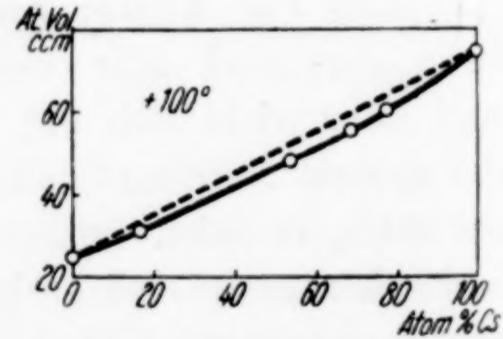


Abb. 16. Atomvolumina von geschmolzenen Na/Cs-Legierungen

Kalium/Cäsium im magnetischen Verhalten viel größere Abweichungen von der Additivität zeigen als im festen Zustande. Wir wählten

¹⁾ Vgl. z. B. E. VOGT, Ann. Phys. (5) **14** (1932), 1.

²⁾ Es sei in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen, daß auch die Verbindung Na_2K nahezu volumenadditiv ist; vgl. dazu W. BILTZ u. F. WEIBKE, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 337.

das System Natrium/Cäsium, in dem die Abweichungen im magnetischen Verhalten besonders groß sind. Die Messung der Dichten der Legierungen geschah in üblicher Weise in einer Art Thermometergefäß, in das die Legierung im Hochvakuum eingegossen worden war. Die Ergebnisse sind in Abb. 16 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß auch hier die Volumina nahezu additiv sind. Es findet sich nur eine geringe Kontraktion, die im Maximum 5% beträgt.

Die vorliegende Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, der wir auch an dieser Stelle danken möchten. Ferner danken wir Herrn Professor D'Ans (Kaliforschungsanstalt) für die leihweise Überlassung von Ausgangsmaterial.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Angaben über die Verbindung der Alkalimetalle zueinander nachgeprüft, wobei auch röntgenographische Methoden benutzt wurden. Erstmalig untersucht wurden die Systeme Lithium/Rubidium und Lithium/Cäsium.

2. Es werden die Gesetzmäßigkeiten in dem Verhalten der Alkalimetalle zueinander besprochen und auf die Sonderstellung des Rubidiums in den Natrium-haltigen Systemen hingewiesen.

3. Der Einfluß von Verbindungs- und Mischkristallbildung auf das magnetische Verhalten wurde untersucht. Die Abweichungen von der Additivität sind gering, sie liegen alle im Sinne einer Abnahme des Paramagnetismus. Verhältnismäßig große Abweichungen finden sich in den Schmelzen.

4. Die Gitterabstände der Mischkristalle sind nahezu additiv. Auch in Natrium-Cäsium-Schmelzen findet sich nur eine geringe Volumen-Kontraktion.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1939.

Zur Kenntnis der Hydrosulfide und Hydroseleneide der Alkalimetalle

Von WOLFRAM TEICHERT und WILHELM KLEMM

Mit 2 Abbildungen im Text

Während man über das kristallchemische Verhalten der Alkalimetall-Halogenide sehr gut unterrichtet ist, besitzen wir nur spärliche Kenntnisse über die Gitter, die sich bilden, wenn an Stelle eines Halogen-Ions ein edelgasähnliches Ion tritt, das einen Dipol besitzt. Es interessieren hier besonders die Hydroxyde, Hydrosulfide usw. Bei den Hydroxyden ist man über das Lithiumhydroxyd gut unterrichtet, bei dem sich infolge des Dipols des OH⁻-Ions ein Schichtengitter ausbildet¹⁾. Über die Strukturen der übrigen Alkalimetallhydroxyde weiß man bisher recht wenig. Sie kommen alle in einer Tief- und in einer Hochtemperatur-Modifikation vor. Bei der Hochtemperatur-Modifikation des Natriumhydroxyds hat C. D. WEST²⁾ Hinweise dafür erhalten, daß NaCl-Typ vorliegt. Wir selbst können auf Grund einer Untersuchung, über die demnächst berichtet werden wird, mit ziemlicher Sicherheit aussagen, daß auch Kaliumhydroxyd bei höheren Temperaturen in der NaCl-Struktur kristallisiert. Damit wird gleichzeitig das unter großem Vorbehalt mitgeteilte Ergebnis von WEST für Natriumhydroxyd indirekt bestätigt.

Somit ist bezüglich der Hochtemperatur-Strukturen der Alkalimetallhydroxyde schon eine gewisse Klärung erzielt. Der Dipol der OH⁻-Gruppe wirkt sich hier auf die Kristallstruktur überhaupt nicht aus, da die OH⁻-Gruppen bei höheren Temperaturen rotieren. Auswirkungen der Dipole sind dagegen mit Sicherheit bei den Tieftemperatur-Modifikationen zu erwarten. Hier haben bisher Struktur-Untersuchungen noch nicht zum Ziele geführt. Man kann aber erhoffen, die hier wirksamen Bauprinzipien zu erkennen, wenn man ähnlich gebaute Stoffe mit schwächeren Dipolwirkungen untersucht, d. h. die Hydrosulfide, -selenide und -telluride.

¹⁾ TH. ERNST, Z. physik. Chem. **20** (1933), 65.

²⁾ C. D. WEST, J. physik. Chem. **39** (1935), 493.

Über die Hydrosulfide der Alkalimetalle liegt eine ausführliche Untersuchung von C. D. WEST¹⁾ vor. Demnach besitzt Cäsiumhydrosulfid CsCl-Struktur, während bei den Hydrosulfiden von Natrium, Kalium und Rubidium neben einer Hochtemperatur-Modifikation mit NaCl-Typ eine Tieftemperatur-Modifikation mit einem rhomboedrisch deformierten NaCl-Typ auftritt²⁾. Über die Hydroseleneide und Hydrotelluride liegen bisher weder präparative noch röntgenographische Untersuchungen vor.

Nach dem eben Dargelegten war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine systematische Untersuchung der Hydrosulfide, Hydroseleneide und Hydrotelluride durchzuführen, um so einen Einblick zu gewinnen, wie Dipolmoment, Ionengröße und Polarisierbarkeit die Gitterstrukturen im einzelnen beeinflussen. Leider gelang es bisher nicht, die Hydrotelluride analysenrein darzustellen. Wir erhielten nach verschiedensten Darstellungsversuchen stets dunkelgefärbte und stark zersetzte Produkte, deren Analysendaten mit den theoretisch zu erwartenden Werten nicht übereinstimmten. Dagegen konnten die Hydroseleneide analysenrein dargestellt und röntgenographisch aufgeklärt werden. Außerdem wurden die Hydrosulfide noch einmal dargestellt und röntgenographisch untersucht. Dies erschien einmal notwendig, um ein streng vergleichbares Zahlenmaterial zu erhalten; es erschien ferner erwünscht, da die präparativen Angaben von WEST spärlich sind und Analysenangaben ganz fehlen.

I. Darstellung und Analyse der Präparate

Für die Hydrosulfide stehen verschiedene Darstellungsmethoden zur Verfügung.

1. Einwirkung von H₂S auf Alkalimetalle³⁾.
2. Sättigen einer wäßrigen Lösung von Na₂S · 9 H₂O mit H₂S⁴⁾.

3. Sättigen einer absoluten alkoholischen Lösung von Alkaliäthylat mit H₂S und Fällen mit wasserfreiem Äther oder Benzol⁵⁾.

Von diesen Methoden erschien die dritte zur Erlangung einwandfreier Präparate am günstigsten, da sie nach den Angaben früherer Autoren einheitlich zusammengesetzte Stoffe liefert. Außerdem erhält man

¹⁾ C. D. WEST, Z. Kryst. 88 (1934), 97.

²⁾ Interessant ist, daß NH₄SH anders, und zwar im PH₄J-Typ kristallisiert.

³⁾ J. L. GAY-LUSSAC u. L. J. THÉNARD, Rech. phys. chim. 1 (1811), 200.

⁴⁾ P. SABATIER, Ann. chim. phys. 22 (1881), 21.

⁵⁾ A. RULE, J. chem. Soc. 99 (1911), 558.

gleich wasserfreie Produkte, so daß man diese recht empfindlichen Stoffe nicht zu entwässern braucht. C. D. WEST gibt zwar an, daß sich Natriumhydrosulfid nach dieser Methode nicht darstellen lasse, da immer ein öliges Produkt entstehe. Dies dürfte darin begründet sein, daß der von ihm verwendete Alkohol und Äther nicht hinreichend wasserfrei waren. Benutzt man zur Darstellung des Alkoholats sorgfältig entwässerten Alkohol und fällt man mit wasserfreiem Äther, so erhält man nahezu analysenreine Präparate. Die Hydrosulfide ließen sich außerdem durch Lösen in wasserfreiem Alkohol und Fällen mit Äther reinigen und farblos erhalten. Die Darstellung der Hydrosulfide war im übrigen mit einfachen apparativen Mitteln möglich, so daß sich eine Besprechung an dieser Stelle erübrigt.

Dagegen traten bei der Bereitung der Hydroseleneide ziemlich erhebliche Schwierigkeiten auf; ihre Darstellung gelang erst nach einigen Mißerfolgen. Da sich nämlich sowohl der Selenwasserstoff wie auch alle Leichtmetallselenide an feuchter Luft unter Abscheidung von rotem Selen zersetzen, müssen die Versuche unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt werden. Schon Spuren von Sauerstoff

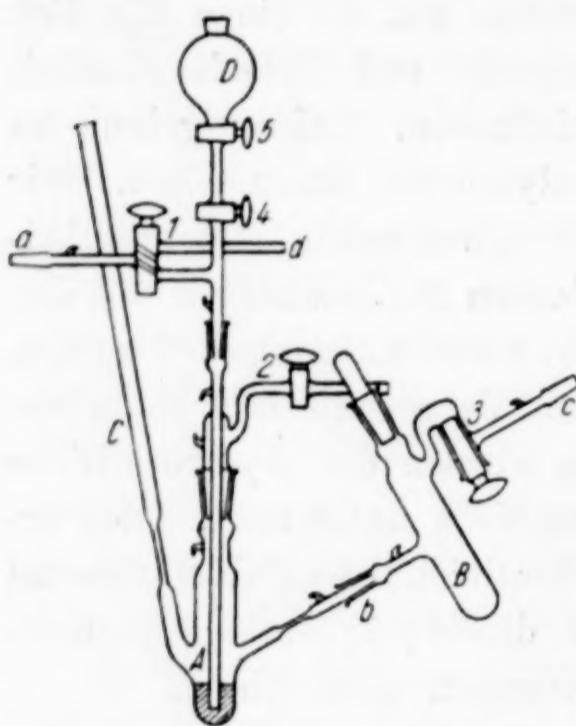


Abb. 1. Apparatur
zur Darstellung der Hydroseleneide

führen zu tief rotgefärbten Produkten. Dies ist besonders stark ausgeprägt beim Natriumhydroseleinid, schwächer bei der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindung.

Abb. 1 zeigt die schließlich verwendete Apparatur. Bei ihr wird die Auflösung des Alkalimetalls in Alkohol, die Umsetzung mit H_2Se und die Fällung in ein und demselben Raum vorgenommen.

Ausgegangen wurde von im Vakuum destillierten Alkalimetallen, die sich in geschmolzenen, dünnen Glaskapillaren befanden. Unmittelbar vor dem Versuch wurde eine Spitze abgebrochen, das Röhrchen in den Ansatz C der vorher getrockneten und mit Stickstoff gefüllten Apparatur gebracht und der Ansatz C mit einem Gummistopfen verschlossen. Nachdem die ganze Apparatur evakuiert war, wurde das Metall im Hochvakuum nach A heruntergeschmolzen und die Kapillare zwischen C und A abgeschmolzen. Dann wurde der Teil A mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt und aus D sorgfältig entwässerter Alkohol in kleinen Anteilen zugegeben, mit dem sich das Alkalimetal zum Alkoholat umsetzte.

Der zur Umsetzung in das Hydroselenid erforderliche Selenwasserstoff wurde durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Aluminium-Selenid hergestellt. Das Gas passierte Trockengeräte mit CaCl_2 und P_2O_5 und wurde dann von a aus¹⁾ durch den Zweigwegehahn 1 nach A geleitet. Am Anfang der Reaktion wurde das H_2Se -Gas mit H_2 verdünnt, da die Umsetzung mit dem Alkoholat sonst zu heftig ist. Das Gas trat zunächst bei 3 wieder aus der Apparatur aus, um so den Teil B mit H_2Se zu füllen; später wurde es durch 2 ins Freie geleitet. Bei der Umsetzung des Alkoholats mit Selenwasserstoff, die ohne Kühlung erfolgte, erwärme sich die Lösung ziemlich stark. Das Ende erkannte man an dem Ausbleiben von Schlieren und am Wiedererkalten des Gefäßes A .

Nach beendeter Umsetzung wurde Hahn 2 geschlossen, Hahn 3 geöffnet und durch Neigen die gesamte Hydroselenid-Lösung durch Wasserstoffüberdruck nach B gedrückt. Dann wurde die Kapillare zwischen A und B abgeschmolzen und der aus dem Alkoholat zurückgebildete Alkohol zuerst im Wasserstrahl-pumpenvakuum und zuletzt im Hochvakuum abgepumpt. Das auskristallisierte Hydroselenid, das je nach seiner Löslichkeit in Alkohol in mehr oder weniger feinkristalliner Form zurückblieb, wurde schließlich bei etwa 50° getrocknet.

Analyse. Zur Analyse wurden die Hydrosulfide in destilliertem Wasser gelöst, nach Zugabe von Ammoniak mit H_2O_2 oxydiert und mit BaCl_2 -Lösung gefällt. Das Alkalimetall wurde an einer zweiten Probe nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure in üblicher Weise als Chlorid bestimmt.

Bei den Hydroseleniden wurde die Analysensubstanz, die sich in einer unter Stickstoff abgeschmolzenen Ampulle gemäß Abb. 2 befand, sofort nach dem Öffnen in einen mit Schliffstopfen versehenen Erlenmeyerkolben geworfen, in dem sich konzentrierte HNO_3 + rauchende HNO_3 im Verhältnis 5:1 befand, und der Kolben sofort verschlossen. Die Reaktion geht stürmisch vorstatten, wird aber durch die kleine Öffnung der Ampulle in mäßigen Grenzen gehalten. Nach einigen Stunden, am besten nach Stehenlassen über Nacht, wurde die Lösung zuerst auf dem Sandbad, zuletzt auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, und das Selen in üblicher Weise aus der Salzsäurelösung mit Hydrazin ausgefällt. Die Alkalibestimmung erfolgte wie bei den Hydrosulfiden.

II. Die röntgenographische Untersuchung der Präparate

Nach WEST kristallisieren Natrium-, Kalium- und Rubidium-Hydrosulfid bei Zimmertemperatur in einem rhomboedrisch verzerrten

¹⁾ Der Zweigwegehahn 1 wurde zunächst so gestellt, daß die Verbindung von a nach d offen war, um so die Luft aus den Bohrungen zu entfernen; erst dann wurde durch Drehen von 1 der Weg in die Apparatur freigegeben.



Abb. 2. Ampulle mit Substanz

Tabelle 1
Analysenergebnisse

		Alkalimetall %	Chalkogen %
NaSH	gef.	40,5	57,3
	ber.	41,0	57,2
KSH	gef.	54,0	45,0
	ber.	54,2	44,4
RbSH	gef.	71,9	27,1
	ber.	72,1	27,1
CsSH	gef.	80,0	20,1
	ber.	80,1	19,3
NaSeH	gef.	22,1	76,0
	ber.	22,3	76,7
KSeH	gef.	33,0	66,1
	ber.	32,8	66,3
RbSeH	gef.	51,2	47,7
	ber.	51,7	47,7
CsSeH	gef.	61,8	36,6
	ber.	62,4	37,1

Kochsalztyp, bei höheren Temperaturen in der kubischen Kochsalzstruktur. Für Caesiumhydrosulfid wurde CsCl-Struktur gefunden. Diese Angaben von WEST konnten wir in jeder Weise bestätigen. Außerdem fanden wir, daß Hydroselenide sich strukturremisch genau so verhalten wie die Hydrosulfide.

Für die Aufnahmen benutzten wir Kupfer-K α -Strahlung. Als Kamera diente für die Aufnahmen bei Zimmertemperatur eine SIEMENS-Kamera von 57,3 mm Durchmesser, für die Hochtemperaturaufnahmen eine heizbare Kamera von SEEMANN von 120 mm Durchmesser. Für die Korrektur der Kamera wurde den Substanzen NaCl als Eichsubstanz beigemischt. Da es uns bei den rhomboedrischen Strukturen darauf ankam, die Abweichung von der kubischen Struktur möglichst genau zu erfassen, haben wir bei der Auswertung auf die Ermittlung des Achsenverhältnisses besonders große Sorgfalt verwendet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen 2, 3, 4 und 5 zusammengefaßt. Bezuglich der Bezeichnungen folgen wir der Nomenklatur von WEST und bezeichnen mit a und α die Dimensionen der rhomboedrischen Zelle mit $Z = 1$, mit a' und c' die des hexagonalen Prismas mit $Z = 3$ und mit a'' und α'' die flächenzentrierte rhomboedrische Zelle mit $Z = 4$. Die erhaltenen Gitterkonstanten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Diese Tabelle enthält auch die von WEST angegebenen, wohl etwas weniger genauen Werte. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung durchaus befriedigend.

Tabelle 2

Indizes		NaSH _{20°}				KSH _{20°}				RbSH _{20°}			
(<i>h k l</i>)'	(<i>h k l</i>)''	Intensität ber.	Intensität gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	$\sin^2 \vartheta$ gef.	Intensität ber.	Intensität gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	$\sin^2 \vartheta$ gef.	Intensität ber.	Intensität gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	$\sin^2 \vartheta$ gef.
1 0 1	1 1 1	—	—	—	—	—	—	—	—	5,8	s	0,0351	0,0353
1 0 2	2 0 0	20	stst	0,0680	0,0677	—	—	0,0568	0,0553	20	stst	0,0517	0,0524
1 1 0	2 2 0	9,5	st	0,1191	0,1192	18,0	st	0,0953	0,0967	9,6	st	0,0886	0,0888
1 0 4	2 2 0	6	m-st	0,1529	0,1530	8,0	m-st	0,1287	0,1286	6,5	m-st	0,1183	0,1181
1 1 3	3 1 1	—	—	—	—	—	—	—	—	2,4	—	0,1386	0,1399
2 0 2	2 2 2	4,5	m	0,1871	0,1874	4,2	m-st	0,1530	0,1529	5,2	m-st	0,1404	—
0 0 6	2 2 2	0,9	ss	0,2547	0,2545	—	—	—	—	—	—	—	—
2 0 4	4 0 0	2,5	s	0,2720	0,2715	2,4	s-m	0,2254	0,2245	2,9	ms	0,2070	0,2073
2 1 2	4 2 0	4,0	m	0,3062	0,3062	3,8	m	0,2497	0,2498	5,4	m-st	0,2290	0,2289
3 0 0	4 2 2	1,6	s	0,3574	0,3566	1,7	s	0,2905	0,2901	1,8	s	0,2658	0,2658
1 1 6	4 2 0	2,7	m-s	0,3738	0,3729	2,6	s-m	0,3141	0,3145	1,6	—	0,2884	0,2916
2 1 4	4 2 2	2,6	s-m	0,3911	0,3904	2,4	s-m	0,3224	0,3224	1,6	s	0,2956	—
2 1 5	5 1 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 2 0	4 4 0	0,9	s-ss	0,4765	0,4765	0,9	ss	0,3868	0,3869	0,9	ss	0,3456	0,3455
3 1 1	5 3 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 1 2	4 4 2	1,4	s	0,5445	0,5445	1,4	s	0,4431	0,4433	1,7	ss	0,3545	0,3547
3 0 6	6 0 0 / 4 4 2	0,6	s	0,6121	0,6122	0,6	s-ss	0,5072	0,5064	—	—	0,3896	0,3892
3 1 4	6 2 0	1,1	s	0,6294	0,6297	1,1	s	0,5155	0,5151	—	—	—	—
2 2 6	6 2 2	—	—	—	—	0,8	ss	0,6040	0,6039	—	—	—	—
4 0 2	6 2 2	0,3	ss	0,6636	0,6636	—	—	—	—	—	—	—	—
3 1 5	5 3 3	0,1	sss	0,6931	0,6932	—	—	—	—	—	—	—	—
4 0 4	4 4 4	—	—	—	—	0,4	ss	0,6122	0,6125	—	—	—	—
3 2 2	6 4 0	—	—	—	—	0,7	ss	0,6365	0,6367	—	—	—	—
4 1 0	6 4 2	—	—	—	—	0,7	ss	0,6769	0,6767	—	—	—	—
3 2 4	6 4 2	—	—	—	—	0,6	ss	0,7089	0,7089	—	—	—	—
4 1 3	6 2 2	—	—	—	—	0,3	ss	0,7312	0,7316	—	—	—	—

Tabelle 3

Indizes	$(h \ k \ l)'$	$(h \ k \ l)''$	NaSeH ₂ ^ρ			KSeH ₂ ^ρ			RbSeH ₂ ^ρ		
			Intensität ber.	Intensität gef.	$\sin^2 \vartheta$	Intensität ber.	Intensität gef.	$\sin^2 \vartheta$	Intensität ber.	Intensität gef.	$\sin^2 \vartheta$
1 0 1	1 1 1	0,5	s	0,0430	0,0429	2,4	sss	0,0357	0,0356	st	0,0491
1 0 2	2 0 0	10	s	0,0626	0,0624	10	stst	0,0527	0,0527	st	0,0820
1 1 0	2 2 0	4,5	m-st	0,1094	0,1089	4,6	mst	0,0898	0,0899	m-st	0,1144
1 0 4	2 2 0	3,0	m	0,1411	0,1406	2,9	m	0,1207	0,1201	—	—
1 1 3	3 1 1	1,4	m-s	0,1682	0,1691	0,6	{ m	0,1408	0,1420	m-st	0,1312
2 0 2	2 2 2	2,1	m-s	0,1719	0,1718	1,8	{ m	0,1424	—	2,4	0,1314
1 0 5	3 1 1	0,6	s	0,1999	0,2006	—	—	—	—	—	—
0 0 6	2 2 2	0,4	ss-s	0,2353	0,2347	—	—	—	—	—	—
2 0 4	4 0 0	1,6	m-s	0,2505	0,2505	1,2	m-s	0,2105	0,2111	0,4	0,1960
2 1 1	3 3 1	0,8	ss-s	0,2619	0,2601	—	—	—	—	—	0,1965
2 1 2	4 2 0	1,8	m	0,2815	0,2816	2,0	m	0,2323	0,2321	2,2	0,2132
2 0 5	3 3 1	0,3	ss-s	0,3093	0,3095	—	—	—	—	—	0,2127
3 0 0	4 2 2	0,7	ss-s	0,3283	0,3287	0,7	s	0,2694	0,2694	1,0	—
1 1 6	4 2 0	1,3	s-m	0,3459	0,3452	1,3	s-m	0,2940	0,2934	1,6	0,2460
2 1 4	4 2 2	1,4	s-m	0,3600	0,3597	1,2	s-m	0,3003	0,3006	1,6	0,2780
2 2 0	4 4 0	—	—	—	—	0,5	s	0,3591	0,3591	s	0,2785
3 0 3	3 3 3	0,2	ss	0,3871	0,3861	—	—	—	—	—	0,3281
2 1 5	5 1 1	0,3	ss	0,4188	0,4186	—	—	—	—	—	0,3276
3 1 1	5 3 1	—	—	—	0,4998	0,1	ss	0,3949	0,3944	—	—
3 1 2	4 4 2	0,7	s	0,5004	—	0,7	{ ss	0,4119	0,4123	0,9	0,3772
2 2 3	5 3 1	—	—	—	0,5004	0,1	{ m-s	0,4103	—	—	—
3 0 6	6 0 0 / 4 4 2	0,3	ss	0,5636	0,5644	0,3	{ m	0,4736	0,4773	0,7	0,4420
3 1 4	6 2 0	0,6	ss	0,5789	0,5787	0,6	{ ss	0,4799	0,4799	0,7	0,4424
4 0 2	6 2 2	—	—	—	—	0,3	ss	0,5018	0,5015	0,3	0,4592
4 0 4	4 4 4	—	—	—	—	—	—	—	0,3	0,5245	0,5250
2 2 6	6 2 2	0,5	ss	0,5637	0,5644	0,6	ss	0,5747	0,5747	—	—
3 2 1	5 5 1	—	—	—	—	—	ss	0,5916	0,5909	0,5	0,5410
3 2 2	6 4 0	—	—	—	—	—	ss	0,6288	0,6294	0,5	0,5741
4 1 0	6 4 2	—	—	—	—	—	ss	0,6294	0,6294	0,5	0,5747

Tabelle 4

<i>h k l</i>	NaSH _{200°}		KSH _{200°}		RbSH _{200°}		NaSeH _{150°}		KSeH _{180°}		RbSeH _{180°}	
	Intensität ber.	a	Intensität ber.	a	Intensität ber.	a	Intensität ber.	a	Intensität ber.	a	Intensität ber.	a
1 1 1	1,2	sss	6,078	—	5,2	s	6,965	8,8	3,1	s	6,923	—
2 0 0	19,0	stst	6,065	22,2	21	stst	6,974	15,7	16,4	stst	6,920	18,6
2 2 0	18,2	stst	6,078	20,4	19	st	6,978	13,9	14,9	st	6,932	17,4
3 1 1	0,8	s-ss	6,077	—	—	—	—	5,9	—	—	—	—
2 2 2	7,4	m	6,066	—	8,5	s-m	6,975	5,7	6,2	m	6,927	8,4
4 0 0	3,8	s	6,071	8,4	4,2	s	6,966	3,0	3,3	s	6,917	3,9
3 3 1	—	—	—	—	—	—	6,969	3,0	6,297	—	—	—
4 2 0	12,0	s-m	6,071	13,4	12,8	s	6,956	9,2	9,9	m	6,915	11,7
4 2 2	9,8	s	6,071	10,7	10,2	s	6,978	7,4	6,291	s m	6,918	9,3
	a = 6,07		a = 6,67		a = 6,97		a = 6,30		a = 6,92		a = 7,21	

Tabelle 5

<i>h k l</i>	CsSH _{20°}		CsSeH _{20°}		CsSH _{20°}		CsSeH _{20°}	
	Intensität ber.	a	Intensität ber.	a	Intensität ber.	a	Intensität ber.	a
1 0 0	6,8	s	4,304	0,7	3 2 0	1,5	4,306	—
1 1 0	21,7	stst	4,299	17,6	3 2 1	9,2	4,298	7,5
1 1 1	2,8	s-ss	4,301	0,3	4,436	1,0	4,308	0,9
2 0 0	4,9	m	4,298	4,1	4,424	4 1 0 / 3 2 2	—	—
2 1 0	4,6	m	4,301	4,8	4,438	4 1 1 / 3 3 0	4,0	4,302
2 1 1	12,2	st	4,300	11,2	4,432	4 2 0	—	4,8
2 2 0	4,3	m-s	4,299	3,6	4,438	3 3 2	—	3,2
3 0 0 / 2 2 1	2,2	s-m	4,304	0,2	4,431	4 2 2	—	3,4
3 1 0	6,5	m	4,295	4,5	4,435	5 1 0 / 4 3 1	—	3,7
3 1 1	1,8	ss	4,310	—	—	—	—	4,3
2 2 2	1,9	ss	4,304	1,7	4,432	—	—	—
	a = 4,30₂		a = 4,30₇		a = 4,30₂		a = 4,43₇	

Tabelle 6

	a'	c'	c'/a'	a	α	a''	α''
NaSH	4,46 ₀ 4,46 ¹⁾	9,15 9,12	2,05 ₉ 2,046	3,99 ₉ 3,986	67° 56' 68° 05'	5,98 ₈ 5,98	96° 21' 96° 30'
KSH	4,95 ₀ 4,95	9,91 9,94	2,00 ₂ 2,005	4,36 ₈ 4,374	69° 02' 68° 51'	6,61 ₀ 6,60	97° 09' 97° 00'
RbSH	5,17 ₁ 5,15	10,33 10,26	1,99 ₈ 1,990	4,55 ₇ 4,525	69° 08' 69° 20'	6,89 ₂ 6,85	97° 13' 97° 20'
NaSeH	4,65 ₃	9,52	2,04 ₈	4,15 ₈	68° 04'	6,24 ₁	96° 27'
KSeH	5,13 ₆	10,22	1,99 ₀	4,51 ₅	69° 18'	6,83 ₇	97° 21'
RbSeH	5,37 ₅	10,44	1,94 ₂	4,66 ₃	70° 24'	7,11 ₆	98° 07'

III. Besprechung der Ergebnisse

Vergleich der Gitterdimensionen der deformierten und der undefinierten NaCl-Struktur. Für den Vergleich der a'' -Werte mit den a -Werten der kubischen Modifikation mußten die Werte der Hochtemperatur-Modifikation auf Zimmertemperatur umgerechnet werden. Dazu benutzte man auf Grund der Radianbeziehungen (vgl. unten) für die Hydrosulfide die Ausdehnungskoeffizienten β der Alkalimetallbromide, für die Hydroselenide dagegen β -Werte, die zwischen denen der Bromide und Jodide lagen. Die so erhaltenen Werte sind zusammen mit den a'' -Werten der Tieftemperatur-Modifikation ($a_{\text{rhomb.}}$) in Tabelle 7 zusammengestellt. Wie man sieht, sind die Unterschiede gering. Die rhomboedrischen Gitterabstände sind eine Kleinigkeit geringer.

Tabelle 7

	$a_{\text{rhomb.}}$	$a_{\text{kub. red. auf } 20^\circ}$	r_{XH^-}
NaSH	5,99	6,02	2,03
KSH	6,61	6,62	1,98
RbSH	6,89	6,92	1,97
CsSH	—	4,30 ₂ ²⁾	1,97
NaSeH	6,24	6,26	2,15
KSeH	6,84	6,87	2,10
RbSeH	7,12	7,16	2,09
CsSeH	—	4,43 ₇ ²⁾	2,08

Die Ionen-Radien der SH^- - und der SeH^- -Gruppe. Da die Unterschiede zwischen den kubischen und rhomboedrischen Gitterabständen gering sind, genügt es für die Ermittlung der Anionen-Radien,

¹⁾ Die klein-kursiv gedruckten Zahlen sind die von WEST angegebenen.²⁾ CsCl-Typ.

von der kubischen Form auszugehen. Die so erhaltenen Radien sind in der Tabelle 7 ebenfalls enthalten. Die Tabelle zeigt, daß die Radien von der Kalium- zur Cäsium-Verbindung sich kaum ändern, während sich aus der Natrium-Verbindung etwas höhere Werte ergeben. Der Gesamtmittelwert für das SH^- -Ion stimmt, wie schon WEST bemerkt hat, mit dem des Br^- -Ions nahezu überein; der des SeH^- -Ions liegt zwischen den Werten für das Br^- - und das J^- -Ion.

Die Volumen-Inkremeante. Ganz ähnliche Ergebnisse erhält man für die Volumen-Inkremeante. Hier sind die rhomboedrischen Formen deutlich engräumiger als die kubischen. Zur Ableitung der Anionen-Inkremeante wurden die rhomboedrischen Formen benutzt, da nur sie bei tiefen Temperaturen stabil sind. Zieht man von den auf $T = 0^\circ$ umgerechneten Molekularräumen die BILTZ'schen Inkremeante¹⁾ für die Alkalimetall-Ionen ab, so erhält man, wie Tabelle 8 zeigt, für das SH^- -Ion ein Inkrement, das dem des Brom-Ions nahe kommt und für das SeH^- -Ion einen Wert, der zwischen dem des Br^- - und dem des J^- -Ions liegt.

Tabelle 8
Molekular-Volumina und Anionen-Inkremeante in cm^3

	Mol.-Vol. $t = 20^\circ$		Mol.-Vol. $T = 0^\circ$	Anionen- Inkrement
	rhomb.	kub.		
NaSH	31,9	33,1	31,1 ²⁾	24,6
KSH	42,5	44,0	41,4 ²⁾	25,4
RbSH	48,3	50,2	47,0 ²⁾	27,0
CsSH	—	48,3	46,8	20,8
NaSeH	36,1	37,2	35,0 ²⁾	28,5
KSeH	47,2	49,1	45,8 ²⁾	29,8
RbSeH	52,8	55,6	51,2 ²⁾	31,2
CsSeH	—	53,0	51,5	25,5

Interessant ist der Vergleich dieser Werte mit den doppelt negativ geladenen Ionen X^{2-} und den neutralen Molekülen H_2X :



Aus der vorstehenden Zusammenstellung³⁾ der Volumen-Inkremeante folgt, daß beim Übergang $\text{X}^{2-} \rightarrow \text{HX}^-$ der Einbau des H^+ -Ions

¹⁾ Vgl. dazu W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934.

²⁾ Für die rhomboedrische Form.

³⁾ H_2X -Volumina nach W. BILTZ, Raumchemie; X^{2-} -Werte nach W. KLEMM, H. SODOMANN u. P. LANGMESSER, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 281.

in das X^{2-} -Ion stärker kontrahierend wirkt, als die Abnahme der Gitterkräfte vom Me_2X - zum $MeHX$ -Gitter. Dagegen wirkt sich der kontrahierende Einfluß des Einbaus des zweiten H^+ -Ions raumchemisch nicht mehr aus, da die Gitterkräfte in den Molekülgittern der Chalkogenwasserstoffe sehr viel geringer sind als in den Ionen-Gittern der Alkalimetall-Hydrochalkogenide. Hier nimmt das Volumen sogar zu, bei dem niedriger siedenden Schwefelwasserstoff stärker als bei dem höher siedenden Selenwasserstoff.

Die Rhomboeder-Winkel bei den Tieftemperatur-Modifikationen. Sowohl die SH^- - als auch die SeH^- -Gruppe sind Dipole; voraussichtlich ist das Dipolmoment des SH^- -Ions größer als das des SeH^- -Ions. Bei höheren Temperaturen werden diese Ionen rotieren, so daß ihre Dipolmomente die Gitterstruktur nicht wesentlich beeinflussen. Es ist daher nicht auffällig, daß sich bei hohen Temperaturen NaCl-Strukturen ausbilden. Bei tiefen Temperaturen dagegen, bei denen die Rotation gehemmt oder ganz unterdrückt ist, werden Gitter entstehen, bei denen eine energetisch und räumlich möglichst günstige Lage dieser Dipole im Gitter ermöglicht wird. Der nächstliegende Gedanke ist wohl der, daß die durch diese Dipole bedingte Abweichung von der kubischen Symmetrie sich dort am stärksten auswirkt, wo die Gitter mit den kleinsten Kationen vorliegen; denn der Einfluß der Dipole nimmt bekanntlich mit steigender Entfernung ziemlich schnell ab und außerdem sollte sich eine möglicherweise vorhandene Abweichung der SH^- - und SeH^- -Ionen von der Kugelgestalt gegenüber kleinen, weniger deformierbaren Kationen stärker auswirken als gegenüber großen, stark deformierbaren. Ferner sollte die Abweichung des Rhomboederwinkels von 90° von den Hydrosulfiden zu den Hydroseleniden abnehmen. Denn einmal sind bei diesen die Gitterabstände größer; außerdem dürfte das SeH^- -Ion, wie schon erwähnt, das kleinere Dipolmoment besitzen.

Die Erfahrung erweist jedoch durchweg das Gegenteil dieser Annahmen. Wie die Tabelle 9 zeigt, nimmt die Abweichung von der kubischen Symmetrie sowohl bei den Hydrosulfiden als auch besonders bei den Hydroseleniden von der Natrium- zur Rubidium-Verbindung deutlich zu. Der Erwartung widersprechend ist ferner die Tatsache, daß die Abweichung des Rhomboeder-Winkels von 90° bei den Hydroseleniden größer ist als bei den Hydrosulfiden. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Abweichung dieser Gitter von der kubischen Symmetrie nicht einfach durch die Einwirkung von Dipolen auf Ionenladungen zu erklären ist. Vielmehr scheinen die Verhältnisse

Tabelle 9
Rhomboeder-Winkel

	SH	Δ	SeH
Na	96° 21'	7'	96° 27'
Δ	48'		54'
K	97° 09'	12'	97° 21'
Δ	4' (!)		46'
Rb	97° 13'	54'	98° 07'

verwickelter¹⁾ zu liegen. Vielleicht spielt die Polarisierbarkeit der Ionen eine wesentliche Rolle. Da die rhomboedrischen Gitter nämlich engräumiger sind als die kubischen, muß bei ihnen auch der VAN DER WAALS'sche Anteil zur Gitterenergie größer sein, der ja u. a. von dem Produkt der Polarisierbarkeiten der beiden Ionen abhängt. Es wird demnach z. B. bei den Hydroseleniden mehr ausmachen als bei den Hydrosulfiden. Dies läßt sich allerdings in den Einzelheiten noch nicht voll übersehen. Es wird vielmehr der weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben müssen, die hier maßgebenden Faktoren im einzelnen zu erfassen. C. D. WEST hat Versuche über die Doppelberechnung und die thermische Ausdehnung angekündigt, die zu einer Klärung der hier vorliegenden Fragen führen können. Wir selbst wollen noch die Umwandlungstemperaturen und -wärmen bestimmen. Vorläufige Versuche von WEST haben nämlich auch hier das auffällige Ergebnis geliefert, daß die Umwandlungstemperatur von NaSH ($\sim 90^\circ$) niedriger ist als die von KSH ($\sim 170^\circ$).

Zusammenfassung

1. Die Hydrosulfide und Hydroselenide von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium wurden analysenrein dargestellt.
2. Es wurden folgende Strukturen gefunden:
 - a) eine rhomboedrisch verzerrte Kochsalzstruktur besitzen bei Zimmertemperatur: NaSH, KSH, RbSH, NaSeH, KSeH und RbSeH.

¹⁾ Daß hier keine einfachen Verhältnisse vorliegen, ergibt sich aus dem Gang der Differenzen Δ der Winkel, die ebenfalls in Tabelle 9 verzeichnet sind. Es fällt hier die verhältnismäßig kleine Differenz zwischen KSH und RbSH auf, der eine wesentlich größere Differenz zwischen KSeH und RbSeH gegenüber steht. Diese Kleinheit der Differenz zwischen KSH und RbSH kann nicht durch einen Fehler bei der Auswertung vorgetäuscht sein. Sie folgt vielmehr aus den von uns erhaltenen Aufnahmen zweifelsfrei.

b) Bei höheren Temperaturen besitzen diese Verbindungen Kochsalzstruktur.

c) CsCl-Struktur besitzen CsSH und CsSeH.

3. Der Radius des SH^- -Ions entspricht dem des Br^- -Ions, der des SeH^- -Ions liegt zwischen dem des Br^- - und dem des J^- -Ions. Das gleiche gilt für die Volumen-Inkremeante.

4. Die Abweichung des Rhomboeder-Winkels von 90° steigt von den Natrium- zu den Rubidiumverbindungen und von den Hydro sulfiden zu den Hydro seleniden.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1939.

Über wasserfreies Aluminiumperchlorat

Von E. G. HACKENBERG und H. ULICH¹⁾

Mit 2 Abbildungen im Text

Unter allen Aluminiumsalzen ist voraussichtlich das Perchlorat dasjenige, welches in nichtwässrigen Lösungsmitteln am stärksten ionisiert und dazu gut löslich ist. Seine Lösungen würden interessante Studien über das Verhalten dreiwertiger Ionen in Medien niederer Dielektrizitätskonstante gestatten. Ferner würden wasserfreie Lösungen dieses Salzes relativ günstige Aussichten zur elektrolytischen Abscheidung von Al-Metall bei niederen Temperaturen bieten. Vielleicht könnte $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ bei derartigen Elektrolysen dieselbe Rolle übernehmen wie der Kryolyth bei der Al_2O_3 -Elektrolyse. Derartige Überlegungen bestimmten uns, die Herstellung des wasserfreien Aluminiumperchlorats zu versuchen.

Zu Beginn unserer Arbeit waren im Schrifttum nur Angaben über fehlgeschlagene Versuche, wasserfreies $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ herzustellen, zu finden. So gelang es DOBROSSERDOW und ERDMANN²⁾ nicht, das Salz durch Entwässern von wasserhaltigem Perchlorat zu gewinnen, und dasselbe gilt für CHANEY und MANN, sowie BEAL und MANN³⁾. Diese Autoren haben Lösungen von wasserfreiem $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ in „Cello-solve“ (Monoäthyläther des Äthylenglykols) durch anodische Auflösung von Aluminium in einer Bleiperchloratlösung hergestellt und untersucht. Sie vermochten aber aus ihnen das Salz nicht abzuscheiden. Ferner haben sie (BEAL und MANN) eine Lösung von AgClO_4 in Cellosolve mit einem Überschuß von amalgamiertem Aluminium umgesetzt. Die Reaktion verlief bei Raumtemperatur allerdings äußerst langsam und lieferte erst nach 13 Monaten eine reine $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung.

Nach Beendigung unserer Experimente wurden wir mit einer Arbeit von MOLES und BARCIA⁴⁾ bekannt, in welcher gezeigt wird,

¹⁾ D 82.

²⁾ D. DOBROSSERDOW u. E. ERDMANN, Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] **2** (1926), 130.

³⁾ A. L. CHANEY u. C. A. MANN, J. physic. Chem. **35** (1931), 2289; J. L. BEAL u. C. A. MANN, J. physic. Chem. **42** (1938), 283.

⁴⁾ E. MOLES u. J. GONZALEZ DE BARCIA, An. Soc. españ. Fysika Quím. **34** (1936), 802.

daß das Aluminiumperchlorat-6-Hydrat im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° in 104 Stunden in das 3-Hydrat und dieses wieder bei 155° in 98 Stunden in das wasserfreie Salz übergeht, doch wurde mit dieser Substanz lediglich eine Dichtebestimmung durchgeführt (2,209 bei 18°). Der Befund von MOLES und BARCIA widerspricht allerdings den Angaben der vorgenannten Forscher. BEAL und MANN betonen ausdrücklich, daß alle Versuche, das Salzhydrat durch Wärme und Vakuum zu trocknen, zur Zersetzung führten, und daß Trockenmittel, wie Phosphorpentoxyd, das Wasser nicht zu entfernen vermögen.

Es schien uns, angesichts der Fehlschläge der genannten Autoren aussichtsvoller, auf einem durchweg wasserfreien Weg vorzugehen. Wir erhielten, so wie im folgenden gezeigt wird, allerdings kein reines $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, aber ein $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -reiches wasserfreies Präparat, das wir zu einigen elektrochemischen Versuchen verwandten.

I. Versuche zur Darstellung von wasserfreiem $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$

Die bei den Versuchen benutzte wasserfreie Überchlorsäure wurde nach der Methode von VORLÄNDER und SCHILLING¹⁾ aus Kaliumperchlorat und Schwefelsäure hergestellt, und in einer Normalschliffapparatur direkt auf die zu behandelnden Substanzen aufdestilliert. Die Destillation ist vollständig gefahrlos, wenn man darauf achtet, daß der Destillationskolben nicht tiefer in das Heizbad eintaucht, als innen die Flüssigkeit steht. Sonst würde der Überchlorsäuredampf zu hoch erhitzt und sich unter Umständen explosiv zersetzen. Außerdem darf die Säure nicht mit organischen Verbindungen in Berührung kommen. Dies wird erreicht, wenn man die Schritte der Apparatur nicht fettet und ausreichende alkalische Absorptionsvorlagen vor die Vakuumleitung legt.

1. Aus Aluminium und Überchlorsäure in Lösung

Zuerst wurde versucht, wasserfreie Überchlorsäure mit einer geeigneten Flüssigkeit zu verdünnen und in diesem Gemisch dann metallisches Aluminium aufzulösen. Es wurden Mischungsversuche von einigen organischen Flüssigkeiten mit Überchlorsäure vorgenommen, indem 10 cm^3 der betreffenden Substanz mit 1 cm^3 Überchlorsäure versetzt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Auf Grund dieser Versuche wurde Methanol als Lösungsmittel gewählt. Das mit Quecksilber aktivierte Aluminium löste sich teilweise in dem Alkohol-Überchlorsäure-Gemisch auf. Nach dem Abfiltrieren des Rückstandes und dem Abdampfen des unverbrauchten Alkohols entstanden hochviskose Produkte, die neben

¹⁾ D. VORLÄNDER u. R. v. SCHILLING, Liebigs Ann. Chem. **310** (1899), 369.

Tabelle 1

Verhalten einiger organischer Flüssigkeiten zu wasserfreier Überchlorsäure

Lösungsmittel	Löslichkeit	Reaktion	Bemerkungen
Azetonitril	mischbar	mäßige Reaktion	Gelbfärbung
Azeton	mischbar	heftige Reaktion	Verharzung
Methanol	mischbar	heftige Reaktion	—
Hexan	nicht mischbar	—	Verharzung
Dioxan	—	explodiert	—
Anilin	—	explodiert	—
Pyridin	—	explodiert	—

Aluminiumperchlorat beträchtliche Mengen Methylat und Alkohol enthielten. Es gelang nicht, sie aus flüssigem SO_2 , Azetonitril, Azeton, Benzol, Nitrobenzol oder Schwefelkohlenstoff umzukristallisieren.

2. Aus Aluminium-Methylat und Überchlorsäure

Es wurde sodann die lösliche Form des Methylates¹⁾ mit überschüssiger gasförmiger Überchlorsäure behandelt. Bei höherer Temperatur (80°) trat Verkohlung ein. Bei Zimmertemperatur entstanden wieder hochviskose Produkte ähnlicher Zusammensetzung wie bei den vorhergehenden Versuchen. Es gelang auch hier nicht, das überschüssige Methylat zu entfernen. Da außerdem die Substanzen mit der Zeit dunkel wurden und immer ein Estergeruch auftrat, woraus auf gleichzeitige Wasserbildung zu schließen ist, wurde dieser Weg verlassen und versucht, die Verbindung aus rein anorganischen Komponenten aufzubauen.

3. Aus Aluminium-Hydroxyd und Ammoniumperchlorat

Es wurde versucht, nach der gleichen Methode, nach der SMITH und HARDY²⁾ die Erdalkaliperchlorate herstellen konnten, auch Al-Perchlorat zu gewinnen. Al-Hydroxyd wurde mit gepulvertem Ammoniumperchlorat gemischt und mehrere Tage auf ungefähr 250° erhitzt. Es war keine Reaktion festzustellen.

4. Aus Aluminium und Überchlorsäure

Aluminiumgrieß wurde mit wenig Quecksilberchlorid aktiviert und dann wasserfreie Überchlorsäure aufdestilliert. Nach längerer Zeit wurde die Säure durch einen kräftigen Stickstoffstrom verjagt. Es hatten sich geringe weiße Krusten gebildet, die zum größten Teil aus Perchlorat bestanden. Obwohl dieser Weg, zum Perchlorat zu gelangen, einige Aussichten zu bieten schien, wurde er wegen der verhältnismäßig großen Explosionsgefahr nicht weiter verfolgt.

5. Aus Aluminium-Chlorid und Überchlorsäure

Es wurde nun versucht, das Perchlorat durch Behandeln der Halogenide mit flüssiger Überchlorsäure herzustellen. Das Bromid und das Jodid kommen dafür nicht in Frage, da sie zu leicht oxy-

¹⁾ H. MEERWEIN u. R. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. **444** (1925), 231.

²⁾ G. F. SMITH u. V. R. HARDY, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 1.

dierbar sind, ebenso wie die entsprechenden Halogenwasserstoffe, die sich ja bei einem Umsatz bilden müßten. Da das käufliche Chlorid nicht rein genug ist, bzw. beim Umfüllen schon Feuchtigkeit anzieht, wurde es umsublimiert, oder aus Aluminium und Chlorwasserstoff rein hergestellt. Der Umsatz ist wesentlich abhängig von der Güte und dem Verteilungsgrad des verwendeten Chlorids. Als am besten geeignetes Ausgangsprodukt erwies sich ein Präparat, welches aus HCl und Reinst-Al hergestellt und durch ein elektrisch geheiztes Rohr dampfförmig bis in die Mitte eines luftgekühlten weiten Kolbens geführt wurde, wie in Abb. 1 dargestellt ist. Wir erhielten so ein feinkristallines, rein weißes Produkt. Wurde das AlCl_3 zu Leitfähigkeitsmessungen verwandt, so wurde es anschließend an die Kondensation noch im Stickstoffstrom ausgeheizt, um das adsorbierte HCl auszutreiben¹⁾, und in Ampullen eingeschmolzen.

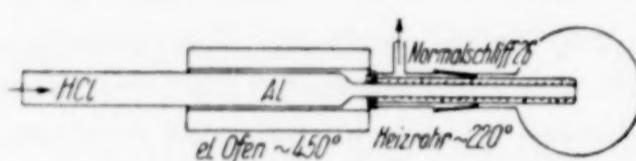


Abb. 1. Apparatur
zur Herstellung von AlCl_3

Auf 40—50 g dieses Chlorids wurde Überchlorsäure aus 100 bis 150 g Kaliumperchlorat aufdestilliert. Nach einiger Zeit wurde die überschüssige Überchlorsäure wieder durch einen Stickstoffstrom

vertrieben, zum Schluß unter vorsichtigem Erwärmen mit einem Föhn. Die entstandenen Produkte bestanden aus einem Gemisch von Chlorid und Perchlorat. Es wurde vergeblich versucht, das AlCl_3 mit Azeton, Äther, Äthylenchlorid, Äthylenbromid, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Toluol, Xylol oder flüssigem SO_2 auszuziehen, oder die Rohprodukte daraus umzukristallisieren. Jedoch konnte der größte Teil des Chlorids durch Sublimation entfernt werden. Nach dem Absublimieren betragen die Ausbeuten noch 10—15 g. Die Analysen zeigten, daß es sich um Produkte mit ungefähr 75% Perchlorat und 5—15% AlCl_3 handelt. Der Al-Gehalt war immer höher, als der vorhandenen Anionmenge entsprach. In der Tabelle 2 sind einige Analysen zusammengestellt. Auf Grund des hohen Al-Gehaltes und des Fehlbetrages gegen 100% ist anzunehmen, daß die Produkte oxyd- bzw. hydroxydhaltig sind. Es ist möglich, daß das Oxyd durch Zersetzung des Perchlorates beim Absublimieren des Chlorids entstanden ist. Doch kann auch schon beim Behandeln mit HClO_4 Wasser aufgenommen worden sein, welches dann beim Absublimieren des AlCl_3 zur Zersetzung von Perchlorat geführt hat. In der Überchlorsäure besteht bekanntlich ein Gleichgewicht zwischen

¹⁾ M. C. BOSWELL u. M. R. Mc LANGHLIN, Canad. Res. J. 1 (1929), 401.

Tabelle 2
Analysenbeispiele der perchloratreichen Substanzen

Substanz Nr.	Al %	ClO_4 %	Cl %	Summe %	Al-Überschuß %
102	13,5	69,1	5,3	87,9	6,1
96	12,1	67,2	19,5	98,8	1,0
75	13,0	73,1	4,9	90,0	5,2
42	10,1	76,7	0,8	87,5	2,3

HClO_4 , Cl_2O_7 und H_2O . Da sich nun das Cl_2O_7 dauernd in ClO_2 und O_2 zersetzt, und somit aus dem Gleichgewicht ausscheidet, wird die Säure mit der Zeit wasserreicher. Verstärkt kann dieser Vorgang noch dadurch werden, daß AlCl_3 und das entstehende Perchlorat Wasser aufnehmen, wodurch das Gleichgewicht auch von dieser Seite aus gestört wird. Im Gasraum des Reaktionskolbens war gegen Ende der Reaktion meist die gelbe Farbe des ClO_2 zu beobachten. Bei verschiedenen Versuchen war auch die Substanz an einigen Stellen hellbraun. Einmal erfolgte beim plötzlichen Belichten des noch warmen Reaktionsgefäßes eine heftige Explosion. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung von BOOTH und BOWEN¹⁾, die feststellten, daß ClO_2 bei etwas erhöhter Temperatur durch Lichteinwirkung explodieren kann.

Versuche, das Perchlorat im Vakuum einer Quecksilberpumpe vom Oxyd und Hydroxyd abzusublimieren, führten nicht zum Erfolg, da zuvor Zersetzung eintrat.

Tabelle 3

Lösungsversuche eines Perchlorates mit 13% Al, 70% ClO_4 und 5% Cl

Lösungsmittel	Löslichkeit	Wärmeentwicklung	Bemerkungen
Äthanol	sehr leicht	sehr stark	—
Äther	etwas	—	Rückst. braun
Azeton	leicht	stark	Verharzung
Azetonitril	leicht	stark	—
Benzol	nicht merklich	—	Rückst. braun
Dichloräthan	etwas	—	Rückst. braun
Eisessig	langsam	—	—
Formamid	leicht	stark	—
Hexan	nicht merklich	—	Rückst. braun
Methanol	sehr leicht	sehr stark	—
Nitrobenzol	leicht	mittel	—
Wasser	leicht	stark	—

¹⁾ H. BOOTH u. E. J. BOWEN, J. chemic. Soc. 127 (1925), 510.

Die Substanzen, die nach dem Absublimieren des Aluminiumchlorids erhalten wurden, waren rein weiß, pulverförmig, und sehr hygroskopisch. Bei gewöhnlichem Druck zersetzen sie sich unter Abgabe von Überchlorsäure, bzw. deren Zerfallsprodukten teils unter Verpuffen, teils langsam bei ungefähr $200-240^{\circ}$. Endprodukt dieser Zersetzung war das Oxyd. Auf der Spatelspitze und im Glühröhrchen war der Zerfall beim schnellen Erhitzen explosionsartig, vor allem bei der Anwesenheit von organischen Stoffen.

Mit diesen Produkten wurden Lösungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

II. Leitfähigkeitsmessungen

Mit den erhaltenen perchloratreichen Substanzen wurden Leitfähigkeitsmessungen in einigen organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Auf Grund der Lösungsversuche (Tabelle 3) wurden als Lösungsmittel Nitrobenzol, Azetonitril und der Monoäthyläther des Äthylenglykols gewählt. Die Dielektrizitätskonstanten dieser Lösungsmittel sind bei 25°C : 34,5, 36,7 und 29,5.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt. Nitrobenzol wurde viermal im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 fraktioniert und schließlich noch einmal ohne Zusatz destilliert. Die Eigenleitfähigkeit bei 25° war danach geringer als $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Azetonitril wurde mehrmals über P_2O_5 fraktioniert, dann im Stickstoffstrom destilliert. Die Leitfähigkeit wurde zu weniger als $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Der Glykoläther wurde über Kalziumspänen getrocknet, zweimal fraktioniert und im Stickstoffstrom destilliert. Nach dieser Behandlung betrug die Leitfähigkeit bei 25° $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Als Aluminiumchlorid wurde das ausgeheizte Produkt genommen, dessen Herstellung oben beschrieben ist. Eine Analyse ergab 79,76% Cl und 19,8% Al gegenüber 79,78% Cl und 20,22% Al theoretisch.

Die Messungen wurden mit einer WHEATSTONE'schen Brücke nach der Wechselstrommethode von KOHLRAUSCH ausgeführt. Wechselstromquelle war ein Induktorium, Nullinstrument ein Telefon. Die Meßzelle befand sich während der ganzen Messung in einem Thermostaten von 25°C .

Bei den Messungen wurde zu einer bestimmten Menge Perchloraat in kleinen Portionen Chlorid zugesetzt, und dann nach dem Auflösen die jeweilige Leitfähigkeit bestimmt. Schütteln in einer am Thermostaten angebrachten Schüttelvorrichtung beschleunigte das Auflösen und den Konzentrationsausgleich. Im allgemeinen wurde bis zu Konzentrationen von 4—5 Mol-% gemessen. Die Ergebnisse von 5—6 Meßreihen wurden in ein Dreiecksdiagramm als Funktion der Mol-Prozente des Chlorids, Perchloraats und des Lösungsmittels

eingetragen. Sodann wurden in dem Dreieck die Linien gleicher κ -Werte entworfen und bis zur Perchloratseite des Diagramms extrapoliert. So ergab sich die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen des Aluminiumperchlorats in den drei Lösungsmitteln.

Als Beispiel seien die Zahlenwerte einer Meßreihe angeführt (Tabelle 4). Das verwendete Produkt hatte die Zusammensetzung: Al 12,07%, ClO₄ 67,19%, Cl 19,54%. Aus der Analyse und der Einwaage berechnete sich die Al(ClO₄)₃-Menge zu 0,7038 g und die Chlorid-Menge zu 0,2362 g. In der ersten Spalte

Tabelle 4

Beispiel einer Meßreihe zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit eines Gemisches von AlCl₃ und Al(ClO₄)₃ in Nitrobenzol

Anfangseinwaage: 64,62 g Nitrobenzol (0,5249 Mol), 0,9608 g Substanz,

darin 0,7038 g Al(ClO₄)₃ (0,002167 Mol) und 0,2362 g AlCl₃ (0,001771 Mol)

Widerstandskapazität der Meßzelle C = 0,2976. Temperatur t = 25° C

Zuwaage von AlCl ₃ in g	AlCl ₃ Gesamt in g	AlCl ₃ Mol.	Σn	AlCl ₃ Mol-%	Al(ClO ₄) ₃ Mol-%	$\kappa \cdot 10^4$ Ohm ⁻¹ cm ⁻¹
—	0,2362	0,0018	0,5289	0,335	0,4090	3,606
0,3330	0,5692	0,0043	0,5314	0,803	0,4070	4,783
0,1704	0,7395	0,0055	0,5327	1,041	0,4061	5,334
0,2573	0,9968	0,0075	0,5346	1,398	0,4046	6,196
0,1603	1,1571	0,0087	0,5358	1,620	0,4037	6,751
0,1592	1,3163	0,0099	0,5370	1,838	0,4028	7,257
0,1596	1,4759	0,0111	0,5382	2,057	0,4020	7,762
0,1990	1,6749	0,0126	0,5397	2,327	0,4006	8,341
0,1178	1,7927	0,0134	0,5405	2,486	0,4001	8,707
0,3078	2,1005	0,0158	0,5429	2,901	0,3985	9,457

der Tabelle 4 ist die jeweilige Zuwaage an AlCl₃ aufgeführt, in der zweiten der Gesamtgehalt der Lösung an Aluminiumchlorid in Gramm. Es folgt in Spalte 3 die daraus berechnete Molenzahl (n) des AlCl₃ und in Spalte 4 die Summe aller Molenzahlen Σn , die sich durch Addition von n_{AlCl₃}, n_{Al(ClO₄)₃} und n_{Nitrobenzol} ergibt. In den Spalten 5 und 6 sind die Mol-Prozente von AlCl₃ und Al(ClO₄)₃ angegeben, die sich aus den Zahlenwerten der Spalten 3 und 4 und n_{Al(ClO₄)₃} berechnen lassen. In der letzten Spalte stehen die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten κ .

In den Tabellen 5 und 6 sind die gemessenen κ -Werte für reine AlCl₃-Lösungen und die extrapolierten Werte für reine Al(ClO₄)₃-Lösungen mit den zugehörigen Konzentrationen in Mol/Liter (c) und den daraus berechneten molaren Leitfähigkeiten A zusammengestellt. In Abb. 2 ist A

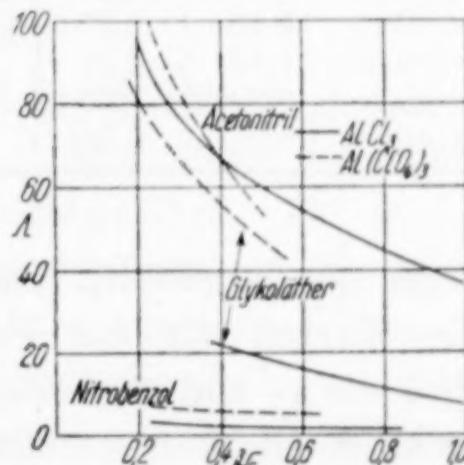


Abb. 2. Molare Leitfähigkeiten von AlCl₃ u. Al(ClO₄)₃ in Azetonitril, Glykoläther und Nitrobenzol bei 25° C

A/Vc (c = Mol/1000 cm³ Lösungsmittel)

Tabelle 5

Spezifische und molare Leitfähigkeiten von AlCl_3 in Nitrobenzol,
Azetonitril und Glykoläther bei 25°C

Nitrobenzol			Azetonitril			Glykoläther		
c	$\kappa \cdot 10^3$	A	c	$\kappa \cdot 10^3$	A	c	$\kappa \cdot 10^3$	A
0,0291	0,0684	2,349	0,00611	0,555	90,83	0,0871	1,740	19,99
0,0413	0,0920	2,225	0,0190	1,498	78,68	0,1723	3,010	17,47
0,0662	0,1387	2,097	0,0352	2,539	72,13	0,2921	4,275	14,64
0,1011	0,2014	1,991	0,0532	3,612	67,89	0,3459	4,822	13,94
0,1452	0,2789	1,920	0,0790	5,010	63,40	0,4171	5,336	12,79
0,2060	0,3819	1,854	0,3334	17,05	51,14	0,4936	5,852	11,86
0,2394	0,4379	1,829	0,4051	19,66	48,53	0,5650	6,213	11,00
0,2967	0,5329	1,796	0,5309	23,76	44,75	0,6512	6,728	10,33
0,3848	0,6703	1,742	0,6289	26,51	42,15	0,7674	7,041	9,175
0,4318	0,7423	1,719	0,7080	28,52	40,28	0,9240	7,355	7,960
0,4898	0,8239	1,682	0,8687	32,12	36,97			
0,5135	0,8559	1,667	0,9215	32,99	35,80			

Tabelle 6

Spezifische und molare Leitfähigkeiten von $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ in Nitrobenzol,
Azetonitril und Glykoläther bei 25°C

Nitrobenzol			Azetonitril			Glykoläther		
c	$\kappa \cdot 10^3$	A	c	$\kappa \cdot 10^3$	A	c	$\kappa \cdot 10^3$	A
0,0145	0,10	6,98	0,0095	1,2	126	0,0129	1,0	77,5
0,0340	0,22	6,47	0,0236	2,0	84,7	0,0309	2,0	64,7
0,0487	0,30	6,16	0,0568	4,0	70,4	0,0517	3,0	58,0
0,0682	0,40	5,87	(0,114)	6,0	52,6)	0,0567	3,2	56,4
0,0876	0,50	5,71				(0,124	5,3	46,1)
0,105	0,60	5,70						
(0,180	1,0	5,56)						

gegen $\sqrt[3]{c}$ dargestellt. Die Kurven für das Chlorid wurden ausgezogen, die Kurven für das Perchlorat gestrichelt gezeichnet. Natürlich sind die κ - und A -Werte des $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, da sie nur durch eine Extrapolation erhalten wurden, mit beträchtlicher Unsicherheit behaftet.

Zu den Leitfähigkeitsmessungen und -berechnungen ist im einzelnen noch folgendes zu bemerken:

Da die Mengen der jeweils verwendeten Lösungsmittel durch Einwaage bestimmt wurden, mußten bei der Berechnung der Volumkonzentrationen die Dichten der Lösungen berücksichtigt werden. Da wir diese nicht bestimmt haben, setzten wir die Werte der reinen Lösungsmittel ein und erhielten somit die Konzentration in Molen/Liter Lösungsmittel. Für Nitrobenzol und Azetonitril wurden die Dichten nach den in den International Critical Tables angegebenen Formeln für 25° berechnet. Für Glykoläther wurde ein von

KARVONNEN¹⁾ angegebener Wert benutzt. Es wurde also mit folgenden Werten gerechnet: Nitrobenzol 1,1982; Azetonitril 0,7770; Glykoläther 0,9290.

Die Lösungen der $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -Präparate zeigten in allen Fällen eine geringe Trübung, die von dem in ihnen enthaltenen Oxyd oder Hydroxyd herührte. Aus den konzentrierten Acetonitrillösungen fiel bei Zusatz von AlCl_3 ein kristalliner Niederschlag aus, der 4,4% Cl und 35,4% ClO_4 enthielt, d. h. 1 Mol Chlorid auf 3 Mol Perchlorat. Außerdem dürfte die Substanz auf je 1 Al etwa 9 Mol Azetonitril enthalten. Auch in Glykoläther zeigte sich in den konzentrierten Lösungen eine milchige Trübung, doch setzte sich der Niederschlag nicht ab.

Ein Vergleich unserer Messungen mit solchen, die schon in der Literatur vorliegen, ist nur in einem Falle möglich: PLOTNIKOW und PODORWAN²⁾ geben für AlCl_3 in Nitrobenzol bei 18° C Werte an, die unseren sehr nahe liegen.

Vergleicht man die AlCl_3 - und $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -Werte untereinander (Abb. 2), so sieht man, daß in Glykoläther und Nitrobenzol das Perchlorat ein erheblich stärkeres Salz ist als das Chlorid, während in Azetonitril kein beträchtlicher Unterschied besteht. In Nitrobenzol leitet das Perchlorat auch merklich besser als AlBr_3 , das von PLOTNIKOW³⁾ gemessen wurde. Den „starken“ Salzen, also z. B. Alkali- und Tetraalkylammoniumjodiden, -Rhodaniden usw. gegenüber steht aber auch $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ noch beträchtlich zurück — wenigstens in dem von uns untersuchten Gebiet ziemlich hoher Konzentrationen. Das war aber für ein Salz mit dreiwertigen Kationen nicht anders zu erwarten.

III. Elektrolysenversuche

Mit den Lösungen der perchloratreichen Substanzen in den drei Lösungsmitteln und teilweise auch mit den Endlösungen der Leitfähigkeitsmessungen wurden Elektrolysen durchgeführt. Es wurde eine kleine Elektrolysierzelle mit dem Fassungsvermögen von ungefähr 30 cm³ verwendet. Die Platinelektroden waren auswechselbar. Während der Elektrolysen ging ein Stickstoffstrom durch die Zelle, welcher zugleich die Umrührung des Elektrolyten besorgte und das Eindringen von Feuchtigkeit durch evtl. eingetretene Undichtigkeiten an den Kittstellen der Elektroden verhinderte.

Beim Arbeiten mit Aluminiumanoden, die gewählt wurden, um störende Nebenreaktionen möglichst zu vermeiden, ging schon nach

¹⁾ A. KARVONNEN, Ann. Acad. Sci. Fenniae (A) **10**, No. 9, 6; Chem. Zbl. **1919** III, 981.

²⁾ W. A. PLOTNIKOW u. J. M. PODORWAN, J. allg. Chem. (russ.), III **1933**, 782.

³⁾ W. A. PLOTNIKOW, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **42** (1910), 1589.

kurzer Zeit infolge anodischer Passivierung praktisch kein Strom mehr durch das Bad. Bei einer Anode aus Platin blieb die Stromstärke während der ganzen Elektrolyse konstant. Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen betrugen bis zu 15 g Substanz auf 100 g Lösungsmittel. Die angelegte Spannung war 12 Volt. Als Stromstärke wurde zwischen 0,003 bis 0,03 Ampere gemessen. In Nitrobenzollösungen war sie durchweg geringer als in Azetonitril- und Glykolätherlösungen. Bei einer Elektrodengröße von 2 cm^2 ergaben sich für die kathodische und anodische Stromdichte Werte von 0,15 bis 1,5 Amp./dm 2 . Im einzelnen wurde folgendes beobachtet:

Nitrobenzol. Aluminium wurde nicht abgeschieden. An der Kathode fand eine leichte Gasentwicklung statt. Von dort aus färbte sich das ganze Bad dunkel. Es schien eine Reaktion des primär abgeschiedenen Aluminiums mit dem Lösungsmittel stattzufinden. Nach der Elektrolyse roch das Bad unangenehm und stechend.

Azetonitril. Durch den elektrischen Strom konnten auf der Kathode geringe Mengen eines Niederschlages abgeschieden werden, der unter dem Miskroskop metallisch aussah. In manchen Fällen war er auch schwarz und reagierte mit Wasser. An beiden Elektroden war Gasentwicklung festzustellen. Während der Elektrolyse wurde das Bad dunkel, danach roch es stechend und nach Azetamid.

Glykoläther. Es wurde kathodisch wenig dunkle Substanz abgeschieden. Auch bei tagelangem Elektrolysieren wuchs der Niederschlag nicht weiter an. Leichte Gasentwicklung war zu beobachten. CHANEY und MANN¹⁾ geben an, aus einer Glykolätherlösung von Al-Perchlorat das Metall kathodisch abgeschieden zu haben. Jedoch hörte die Abscheidung auf, sobald überhaupt keine anderen Metallionen mehr in der Lösung vorhanden waren. BEAL und MANN²⁾ stellten aber durch Aufnahme von Polarisationskurven fest, daß offenbar überhaupt kein Aluminium aus derartigen Lösungen abgeschieden wird. OH-haltige Lösungsmittel dürften demnach für eine Aluminiumelektrolyse nicht in Frage kommen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, Substanzen mit hohem Gehalt an wasserfreiem Aluminiumperchlorat herzustellen. Das Verhalten dieser Produkte zu verschiedenen organischen Lösungsmitteln wurde festgestellt.

¹⁾ A. L. CHANEY u. C. A. MANN, J. physic. Chem. **35** (1931), 2289.

²⁾ J. L. BEAL u. C. A. MANN, J. physic. Chem. **42** (1938), 283.

Weiter wird ein Verfahren zur Herstellung von reinstem, feinkristallinem Aluminiumchlorid angegeben.

Die Leitfähigkeit der perchloratreichen Substanzen wurde, allein und im Gemisch mit Aluminiumchlorid, in Nitrobenzol, Azetonitril und Äthylenglykol-Monoäthyläther bei 25° bestimmt, und daraus die Leitfähigkeit reiner Aluminium-Perchloratlösungen extrapoliert. Die Werte der spezifischen und der molaren Leitfähigkeiten von AlCl_3 und $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ in Nitrobenzol, Azetonitril und Glykoläther bei 25°C sind tabellarisch und graphisch dargestellt.

Schließlich wird noch über einige Elektrolysenversuche zur Abscheidung von Aluminium aus wasserfreien perchlorathaltigen Lösungen in den drei Lösungsmitteln berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung vorliegender Arbeit.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1939.

**Bemerkungen zur Arbeit von K. R. Andress u. K. Wüst
„Über Natriumpolyphosphate. II.“**

Von H. HUBER

K. R. ANDRESS und K. WÜST haben den Gehalt einer $5\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ -Schmelze an $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ und an anderen $\text{NaPO}_3\cdot\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Verbindungen durch Bestimmung des Kalziumbindungsvermögens zu messen versucht. Aus 2 Eichkurven für die Bestandteile $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{NaPO}_3)_3$ bzw. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{NaPO}_3)_x$ wird die jeweilige Zusammensetzung eines Schmelzproduktes unter der Voraussetzung angegeben, daß die eine Komponente Metaphosphat unterhalb 600° als Trimetaphosphat, oberhalb 600° als amorphes, sogenanntes Hexametaphosphat $(\text{NaPO}_3)_x$ vorliegt.

Nun ist aber nach A. und W. selbst das Kalziumbindungsvermögen eines amorphen $\text{NaPO}_3\cdot\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Schmelzprodukts größer als das seiner Bestandteile für sich allein, was durch die Bildung von $\text{NaPO}_3\cdot\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Verbindungen erklärt wird. Die Eichkurven berücksichtigen jedoch diese erhöhten Ca-Werte der schnell abgekühlten Schmelzmischungen keineswegs. Es erscheint deshalb nicht gut möglich, aus den gegebenen Eichkurven den Gehalt der Schmelzen an $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ zu bestimmen. Die Resultate von A. und W. können deshalb nicht als richtig angesehen werden.

A. und W. geben zwar auf S. 196 an, daß sich die amorphen Meta-Pyrophosphat-Verbindungen mit dem erhöhten Komplexbildungsvermögen erst über 650° bilden. In der Angew. Chem. **50** (1937), 325—326 ist aber bereits mitgeteilt, daß die abgeschreckten Schmelzgemische von Meta-Pyrophosphat ein höheres Komplexbildungsvermögen aufweisen, als dem additiven Komplexbildungsvermögen der Bestandteile entspricht; insbesondere geht daraus hervor, daß das bei etwa 530° schmelzende und aus dem Schmelzfluß schnell abgekühlte Schmelzprodukt von 70% Metaphosphat und 30% Pyrophosphat ein wesentlich höheres Ca-Bindungsvermögen hat als das reine Hexametaphosphat selbst. Gemäß der genannten Arbeit übertrifft sogar ein von 600° abgeschrecktes Schmelzprodukt mit 44% Metaphosphat und 56% Pyrophosphat das Ca-Bindungsvermögen

der möglichen Komponenten $(NaPO_3)_x$ und $Na_5P_3O_{10}$. A. und W. haben in der Z. anorg. allg. Chem.¹⁾ nachgewiesen, daß dieses erhöhte Ca-Bindungsvermögen der $6 Na_2O - 4 P_2O_5$ -Schmelze nicht auf die Bildung des Polyphosphats $Na_6P_4O_{13}$ zurückzuführen ist. Gleichwohl bleibt die Tatsache des erhöhten Ca-Bindungsvermögens der Meta-Pyrophosphat-Schmelzgemische auch für Temperaturen unterhalb 650° bestehen, besonders wenn es sich um Schmelzen handelt, die nicht so rasch abgekühlt wurden, daß eine restlose Umwandlung des amorphen Bestandteils in Trimetaphosphat garantiert ist.

Zusammenfassend wird wiederholt, daß die von A. und W. angewandte Analysenmethode zur Bestimmung des $Na_5P_3O_{10}$ -Gehalts für Schmelzprodukte mit einem Gehalt an glasigem Metaphosphat nicht zulässig ist.

¹⁾ K. R. ANDRESS u. K. WÜST, Z. anorg. allg. Chem. 237 (1938), 128—131.

Mainz-Kastel (Amöneburg).

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1939.

Erwiderung auf die vorstehenden Bemerkungen

Von K. R. ANDRESS

Die Untersuchung von Polyphosphatgemischen in wässriger Lösung ist zur Zeit noch durch den Mangel an geeigneten analytischen Bestimmungsmethoden erschwert. Auch die Verwendung von Benzidin als Fällungsmittel ist zur Trennung von Triphosphat von Hexametaphosphat nur schlecht geeignet. Wir haben uns deshalb bei unseren Untersuchungen auf die analytische Verwertung des Kalziumbindevermögens beschränkt. Natürlich ist die Methode, da sie unspezifisch ist, nur dann geeignet eine Aussage über die Zusammensetzung eines Phosphatgemisches der Bruttoformel $\text{Na}_5\text{P}_8\text{O}_{10}$ zu machen, wenn neben Triphosphat und Hexametaphosphat keine anderen Verbindungen mit Ca-bindenden Eigenschaften vorhanden sind.

Die Resultate der Abschnitte c) und d) stützen sich aber nur auf die Untersuchung von Produkten, die gegenüber der oben genannten Bedingung nicht verstößen und müssen deshalb richtig sein. Bei c) wurden die amorphen Schmelzprodukte der Temperung bei 600° unterworfen. Dabei verlieren sie ihren amorphen Charakter und gehen nach den Röntgendiagrammen mehr oder weniger vollständig in Triphosphat über, wobei sich der nicht umgesetzte Rest in Pyrophosphat und Hexameta- bzw. Trimetaphosphat verwandelt. Diese Umwandlung geht bei Temperaturen von 570 — 610° sehr rasch vonstatten, so daß auch die Resultate des Abschnitts d) richtig sein müssen. Natürlich kann man aus dem Ca-Wert der abgeschreckten und nicht getemperten Proben keinen quantitativen Schluß auf den Triphosphatgehalt ziehen, doch ist anzunehmen, daß selbst unter günstigsten Abkühlungsbedingungen immer erhebliche Mengen Triphosphat entstehen.

Darmstadt, Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1939.